

ZUM KRIECH-
UND KRIECHERHOLUNGSVERHALTEN
VON AMORPHEN POLYMEREN

von
GÜNTHER LINK

Erlangen 1985

ZUM KRIECH- UND KRIECHERHOLUNGSVERHALTEN
VON AMORPHEN POLYMEREN

der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von

GONTHER LINK

Erlangen 1985

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 30.04.85

Tag der Promotion: 12.07.85

Dekan: Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter

Berichterstatter: Prof. Dr. F.R. Schwarzl

Prof. Dr. J. Meissner

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
<u>Zusammenfassung</u>	1
1. <u>Einleitung</u>	4
2. <u>Apparativer Aufbau</u>	
2.1 Prinzip der Messung	7
2.2 Beschreibung der Apparatur	
2.2.1 Anforderung an die Torsionskriechapparatur	9
2.2.2 Mechanischer Grundaufbau	11
2.2.3 Elektromagnetische Lagerung	14
2.2.4 Drehmomentaufbringung	23
2.2.5 Meßwerterfassung	30
2.2.6 Thermostierung	37
3. <u>Durchführung</u>	
3.1 Versuchsablauf	46
3.2 Versuchsauswertung	50
4. <u>Molekulare Charakterisierung</u>	
4.1 Experimentelle Methoden zur Charakterisierung der Molekulargewichte	54
4.2 Molekulargewichtsmittelwerte der Polystyrole	64
4.3 Polymerisation der untersuchten Polystyrole	66
5. <u>Probenherstellung</u>	
5.1 Plattenherstellung im Vakuumofen	68
5.2 Evakuierbare Probenpresse	69
6. <u>Linear viskoelastisches Verhalten im Kriech- und Kriecher- holungsversuch</u>	
6.1 Theoretische Grundlagen	84
6.2 Verlauf der Kriechfunktion amorpher unvernetzter Polymere	90
7. <u>Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse an PS N 7000</u>	
7.1 Nachgiebigkeitsverhalten von PS N 7000	96

7.2	Fließverhalten	104
7.3	Temperaturinvariante Darstellung des Fließverhaltens	110
7.4	Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von amorphen und teilkristallinen Polymeren	118
7.5	Kriecherholungsverhalten	129
7.6	Vergleich der Resultate an PS N 7000 mit Literaturdaten im Fließgebiet	138
7.7	Molekulare Deutung des Verschlaufungsüberganges und Fließverhalten	143
7.8	Glas-Kautschuk Übergang	149
7.9	Temperaturinvariante Darstellung des gesamten Nachgiebigkeitsverhaltens	158
7.10	Spektraldarstellung	163
7.11	Berechnung verschiedener viskoelastischer Funktionen aus dem Nachgiebigkeitsverhalten	171
8.	<u>Glas-Kautschuk Übergang von amorphen Polymeren</u>	
8.1	Messungen an PS N 7000 (ohne Weißöl)	182
8.2	Messungen an anionischem Polystyrol PS-83-3	188
8.3	Messungen an Polycarbonat	195
8.4	Diskussion des Nachgiebigkeitsverhaltens im Glas-Kautschuk Übergang	199
9.	<u>Danksagung</u>	209
10.	<u>Literaturübersicht</u>	210
11.	<u>Anhang</u>	
A.	Torsionskriechapparat 1	214
B.	Berechnung der Konstanten der VFTH-Gleichung	216
C.	Werte der Masterkurven der Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ und der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$	219
D.	Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ und aus dem Retardationsspektrum berechnete Kriecherholungsnachgiebigkeit	220
E.	Konstanten der Näherungsgleichungen von Schwarzl /91,92/ zur Berechnung von $J'(\omega)$ und $J''(\omega)$ aus dem Kriechversuch	221

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, das Scherverhalten amorpher Polymere im Kriech- und Kriecherholungsversuch zu charakterisieren. Bei den untersuchten Stoffen handelt es sich um das Polycarbonat Makrolon 2805, um ein anionisches Polystyrol PS-83-3, das an unserem Institut selbst hergestellt wurde und um das technische Polystyrol N 7000.

Die Messungen wurden in einem experimentellen Fenster durchgeführt, das einen Einblick in das Nachgiebigkeitsverhalten amorpher Polymere über neun Dekaden in der Nachgiebigkeit von der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs bis ins Fließgebiet und über einen Zeitbereich von mehr als sieben Dekaden gestattet. Ein Hauptziel war die experimentelle Bestimmung der Kriecherholungsnachgiebigkeit und des stationären Rückstellvermögens J_e .

Die Durchführung präziser Kriechversuche in diesem experimentellen Fenster erfordert einen hohen experimentellen Standard, hinsichtlich Thermostierung der Probe, Momentaufbringung und der Meßwerterfassung. Die Durchführung von Kriecherholungsmessungen bei langen Zeiten und die Bestimmung von J_e verlangt jedoch einen hohen zusätzlichen apparativen Aufwand und beträchtliche experimentelle Sorgfalt, da der Einfluß kleiner elastischer Kräfte auf das Erholungsverhalten detektiert werden muß. Dies ist nur möglich, wenn apparativ bedingte Störkräfte vermieden werden können.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurde eine Torsionskriechapparatur entwickelt, der die Idee zu Grunde liegt, jegliche Reibung des einzig sich bewegenden Elementes, des Rotors, auszuschließen, indem dieser nur einzig und allein die Probe berührt. Dies wird erreicht, indem der Rotor magnetisch gelagert, das erforderliche Drehmoment mit Hilfe eines modifizierten Drehstromasynchronmotors in den Rotor induziert und die Deformation der Probe mit einem Laser-Spiegelsystem elektrooptisch aufgezeichnet wird. Die Thermostierung erfolgt mit Hilfe einer Strahlungsheizung, die es erlaubt, die Messungen auch in Inertgasatmosphäre durchzuführen. Die technische Ausführung der Thermostierkammer bietet zudem den großen Vorteil, die Probe während der Messung beobachten zu können.

Es wurde versucht, die untersuchten Polystyrole mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie, der Lichtstreuung und des osmotischen Drucks hinreichend molekular zu charakterisieren. Wie die durchgeführten mechanischen Messungen zeigen, reichen die durchgeführten Messungen jedoch nicht aus, um die Lage der Nachgiebigkeitskurven auf der logarithmischen

Zeitachse zu beschreiben.

Um einen Einfluß des Herstellungsverfahrens der Proben auf die Meßergebnisse zu vermeiden, wurde eine evakuierbare Probenpresse entwickelt. Mit Hilfe dieser Presse ist es möglich, Proben unter reproduzierbaren Herstellungsbedingungen zu erhalten und eventuell vorhandene Verunreinigungen im Granulat zu entfernen.

Es kann an Hand der Meßergebnisse gezeigt werden, daß das Herstellungsverfahren erheblichen Einfluß zumindest auf die Zeitlage der Nachgiebigkeiten auf der logarithmischen Zeitachse hat. Zudem wird gezeigt, daß auch die Probenbehandlung zwischen Pressen und Beginn der Messung einen nicht unwesentlichen Einfluß auf die experimentellen Resultate hat.

Am technischen PS N 7000 wurde das viskoelastische Verhalten im Glas-Kautschuk Übergang und im Fließgebiet bestimmt. Zur Charakterisierung dieses Verhaltens wurden die Messungen der Kriechnachgiebigkeit über sieben Dekaden in der Zeit in einem Temperaturbereich von 95 °C bis 170 °C durchgeführt. Dabei erstreckt sich der Verlauf der Kriechnachgiebigkeit bei den Temperaturen 95 °C bis 120 °C von der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs bis ins gummielastische Plateau, bei den Temperaturen von 126,7 °C bis 170 °C bis zum stationären Zustand im Fließgebiet.

Die Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ wurde bei fünf Temperaturen von 126,7 °C bis 170 °C gemessen. Dabei zeigte sich ein zweiter, stark ausgeprägter Übergang oberhalb des gummielastischen Plateaus, der als Verschlaufungsübergang bezeichnet wird. Dieser Übergang endet bei einem konstanten Nachgiebigkeitswert von $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$. Der Wert des stationären Rückstellvermögens J_e wurde bei vier Temperaturen experimentell bestimmt und erwies sich als temperaturunabhängig.

Es hat sich gezeigt, das dieses Polymer kein einfach thermorheologischer Stoff ist. So ist im Glas-Kautschuk Übergangsbereich eine signifikant andere Temperaturabhängigkeit der Kriechnachgiebigkeit als im Fließgebiet zu finden. Die Konstanten der Temperaturabhängigkeit der beiden viskoelastischen Mechanismen wurden mit Hilfe der VFTH-Gleichung bestimmt. Allerdings hat sich auch gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Kriech- und der Kriecherholungsnachgiebigkeit oberhalb des gummielastischen Plateaus im Rahmen der experimentellen Genauigkeit nicht zu unterscheiden sind.

Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß in diesem Nachgiebigkeitsgebiet oberhalb des gummielastischen Plateaus, derselbe molekulare Mechanismus wirksam ist. Dieser molekulare Mechanismus kann als ein

ständiges Lösen und Neubilden der temporären Verschlaufungen der Polymerketten und die damit verbundene ständige Neuanpassung des Netzwerks im Scherfeld verstanden werden.

Trotz der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten unter- und oberhalb des gummielastischen Plateaus wurde versucht, eine aussagekräftige Masterkurve für den gesamten Nachgiebigkeitsbereich zu erstellen. Dies gelang jedoch nicht zur vollkommenen Zufriedenheit, da im Bereich des gummielastischen Plateaus eine Anomalität im Verlauf der Nachgiebigkeiten auftrat.

Mit Hilfe dieser Masterkurven für die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ und Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ konnte das Bild über das viskoelastische Verhalten dieses Materials noch erweitert werden. Zunächst konnte aus der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ das diskrete Retardationspektrum berechnet werden. Sowohl mit Hilfe dieses Spektrums als auch mit Näherungsgleichungen von Schwarzl /91,92/ wurde anschließend der Verlauf sämtlicher dynamischer viskoelastischer Größen berechnet.

Im letzten Teil dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß in PS N 7000 geringe Mengen Öl enthalten sind, die als Weichmacher wirken und daher nicht nur die Lage der Kriechnachgiebigkeit auf der logarithmischen Zeitachse erheblich beeinflussen, sondern sich auch auf die Glasatemperatur T_g auswirken.

Messungen, die an anionischem Polystyrol durchgeführt wurden, zeigten gegenüber Messungen an PS N 7000 mit und ohne Weißöl eine nochmalige Verschiebung der Nachgiebigkeitskurven bei den jeweils gleichen Temperaturen, ein unterschiedliches Verhalten im gummielastischen Plateau und eine Zunahme der doppeltlogarithmischen Steigung bei den tieferen Meßtemperaturen.

Die Messungen an Polycarbonat haben im Gegensatz zu den Messungen an Polystyrol einen signifikant anderen Verlauf der Nachgiebigkeiten ergeben. Dies äußerte sich in einer deutlich geringeren doppeltlogarithmischen Steigung und einem ebenfalls deutlich niedrigeren gummielastischen Plateau.

Zwischen der doppeltlogarithmischen Steigung und der Höhe des Glas-Kautschuk Übergangs wurde ein eindeutiger Zusammenhang bei den amorphen Polymeren gefunden, von denen charakteristische Daten zur Verfügung standen. Es konnte gezeigt werden, daß sich der Glas-Kautschuk Übergang sämtlicher amorpher Polymerer von der Glasnachgiebigkeit J_g bis zum gummielastischen Plateau einheitlich über vier Dekaden erstreckt.

1. Einleitung

Obwohl bis heute eine große Anzahl von mechanischen Messungen an amorphen Polymeren durchgeführt wurde, hat man noch immer kein vollständiges Bild über die gesamte Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Scherverhaltens dieser Materialien zur Verfügung. Der Grund für diesen unvollständigen Kenntnisstand liegt in der äußerst empfindlichen und zudem stark ausgeprägten Änderung der Materialeigenschaften in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. So kann sich die Schernachgiebigkeit von amorphen Polymeren vom Glaszustand bis ins Fließgebiet über mehr als neun Dekaden ändern.

Daher erforderte eine genügend genaue Bestimmung der Nachgiebigkeit bisher verschiedene experimentelle Methoden in den verschiedenen Nachgiebigkeitsbereichen.

Weiterhin erfordern Untersuchungen über die Gültigkeit des Zeit-Temperatur Verschiebungsprinzips Informationen über den Verlauf der Materialfunktionen in einem großen experimentellen Fenster in der Zeit bzw. Frequenz und setzen zudem eine äußerst genaue Temperaturführung in der Probe voraus. Diese Anforderungen werden nur von wenigen der veröffentlichten Meßmethoden erfüllt.

Der letzte und wahrscheinlich wichtigste Grund liegt in der Schwierigkeit, den wahren Verlauf der Kriecherholungsnachgiebigkeit im Fließgebiet auch experimentell zu bestimmen. Dazu hat man im Fließgebiet den Einfluß sehr kleiner elastischer Kräfte zu detektieren, die sich während der sehr großen irreversiblen Deformationen in einem Kriechversuch aufgebaut haben.

Im gummielastischen Plateau und im Fließgebiet werden experimentelle Untersuchungen häufig mit Hilfe des dynamischen Couette-Viskosimeters durchgeführt. Dieses Meßinstrument, dessen Grundzüge von Morrison, Zapas und de Witt /1/ zunächst veröffentlicht wurden, wurde von Den Otter /2/ weiter entwickelt. Janeschitz-Kriegl /3/ hat dieses Instrument zur vollen Reife verfeinert und für viele Untersuchungen des Scherverhaltens amorpher Polymere eingesetzt.

Ebenso bekannt ist das Kegel-Platte Rheometer, das auf eine Entwicklung von Weissenberg zurückgeht /4/. Bis zum heutigen Tag hat Meissner /5/ den höchsten Standard bezüglich Genauigkeit und Zuverlässigkeit bei der Untersuchung von Polymerschmelzen mit diesem Instrument erreicht.

Der am leichtesten durchführbare, aber deshalb nicht notwendigerweise auch einfachste Versuch, ist das Dehnkriechexperiment. Dieses bereitet jedoch große Schwierigkeiten in dem Gebiet, in dem die Polymere zu fließen

beginnen und wird daher äußerst selten durchgeführt. Eine der wenigen, aber sehr erfolgreichen Apparaturen ist das bekannte Dehnrheometer von Meissner /6/. Eine alternative Meßanordnung wurde ursprünglich von Cogswell /7/ vorgeschlagen und von Münstedt /8/ weiterentwickelt.

Um den Schwierigkeiten bei Dehnkriechexperimenten zu entgehen, werden die meisten Kriechexperimente in Scherung durchgeführt. Eine der bekanntesten Meßanordnungen ist der magnetische Kriechapparat, der von Plazek /9/ entwickelt wurde. Er ist das bisher einzige Instrument, das neben den Messungen der Kriechnachgiebigkeit auch die direkte experimentelle Bestimmung der Kriecherholungsnachgiebigkeit im Fließgebiet erlaubt.

In unserem Institut sind eine Anzahl von experimentellen Methoden zugänglich, die einen Großteil der Anforderungen erfüllen, die anfangs beschrieben wurden. Für Messungen bis ins gummielastische Plateau benutzen wir bisher das für Kriechmessungen modifizierte TNO-Torsionspendel /10/, für das gummielastische Plateau und das Fließgebiet ein von Pfandl /11/ modifiziertes dynamisches Viskosimeter.

Vom Verfasser dieser Arbeit wurde bei seiner Tätigkeit an diesem Institut versucht, mit Hilfe von drei Kriechapparaturen einen experimentellen Rahmen zu schaffen, innerhalb dessen es möglich ist, das gesamte Kriechverhalten von Polymeren vom Glaszustand bis ins Fließgebiet zu erfassen.

Für die Messungen im Glaszustand und im Glas-Kautschuk Übergang wurde in jüngster Zeit ein Torsionskriechapparat gebaut, der das TNO-Konzept vor allem hinsichtlich der Momentaufbringung und der Meßwerterfassung verbessert hat. Für die Messung des Scherverhaltens im Fließgebiet wurde eine Torsionskriechapparatur entwickelt, die zwar befriedigende Resultate der Kriechnachgiebigkeit liefert /12/, jedoch für die Bestimmung der Kriecherholungsnachgiebigkeit nicht geeignet ist.

Das Kernstück seiner Tätigkeit, und damit auch der vorliegenden Arbeit, war jedoch die Entwicklung eines Torsionskriechapparates mit magnetischer Lagerung. Das bekannte Prinzip der magnetischen Lagerung /13/ wird gewöhnlich dann bei wissenschaftlichen Geräten, wie Ultrazentrifugen oder extrem hochauflösenden Mikrowaagen /14/, eingesetzt, wenn auch die geringsten Reibungskräfte vermieden werden müssen. Plazek war der erste, der dieses Prinzip für den Aufbau einer Meßanordnung zur Untersuchung des Scherverhaltens von Polymeren verwendet hat.

Die in dieser Arbeit gezeigten Meßergebnisse sollen deutlich machen, welch hoher experimenteller Standard erwünscht ist, um präzise und zuverlässige Messungen über einen weiten Zeit- und Temperaturbereich durchführen

zu können. Nicht zuletzt wegen der großen Sorgfalt und des hohen zeitlichen Aufwands bei der Erstellung dieser Apparatur legen wir Wert auf eine ausführliche Beschreibung des Instrumentes; zumal wir hoffen, dadurch auch ein Stück Experimentiertechnik sowie technisch interessante Details vermitteln zu können. Trotzdem können wir auch einem Leser, der an der Beschreibung des apparativen Aufbaus weniger interessiert ist, ruhigen Gewissens empfehlen, diesen Teil der Arbeit zu überblättern, sobald er das Prinzip der Messung gelesen hat.

Dieser experimentelle Aufwand würde nicht sehr sinnvoll sein, wenn man nicht auf der anderen Seite das zu untersuchende Polymer hinreichend molekular charakterisieren und aus dem Ausgangsmaterial definiert und reproduzierbar Proben herstellen kann.

Daher werden wir versuchen, die Molekulargewichtsverteilungen der untersuchten Polymere mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie, der Lichtstreuung und der Osmometrie zu bestimmen. Für eine definierte und reproduzierbare Probenherstellung haben wir eine evakuierbare Probenpresse entwickelt.

Das eigentliche Ziel dieser Untersuchungen soll es sein, den Verlauf der Nachgiebigkeit amorpher Polymerer im Kriech- und Kriecherholungsversuch zu bestimmen und das Nachgiebigkeitsverhalten, wenn möglich, mit Hilfe der vorhandenen molekularen Information zu erklären. Verständlicherweise kann das nicht alles im Rahmen einer Arbeit gelingen, der das Ziel zu Grunde liegt, zumindest die Voraussetzungen für die Durchführung von genauen mechanischen Messungen zu schaffen.

Bei den Messungen wird versucht werden, ein Bild über die gesamte Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Scherverhaltens eines technischen Polystyrols zu erstellen. Dabei wird experimentell die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ von der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs bis ins Fließgebiet, die Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ bis hin zum stationären Rückstellvermögen J_e bestimmt. Durch anschließende Berechnung des Retardationsspektrums, sowie mehrerer viskoelastischer Funktionen mit Hilfe von Näherungsgleichungen von Schwarzl /91,92/ soll dann versucht werden, einen Überblick über das gesamte Scherverhalten zu geben.

Im letzten Kapitel wird über Messungen an anionischem Polystyrol und Polycarbonat im Glas-Kautschuk Übergang berichtet werden. Der dabei festgestellte unterschiedliche Verlauf der Kriechnachgiebigkeit in Bezug auf die doppeltlogarithmische Steigung und der Höhe des gummielastischen Plateaus wird zum Anlaß genommen, die Ergebnisse mit anderen Messungen amorpher Stoffe in diesem Gebiet zu vergleichen.

2. Apparativer Aufbau

2.1. Prinzip der Messung

Präzise Kriechversuche für die genaue Bestimmung des Verlaufs der Kriechnachgiebigkeit von Polymeren im Glasübergang bis hin zur Schmelze erfordern einen hohen experimentellen Standard, vor allem hinsichtlich der Thermostierung der Probe, der Momentaufbringung und der Meßwerterfassung. Die Durchführung exakter und aussagefähiger Kriecherholungsversuche verlangt einen hohen zusätzlichen apparativen Aufwand und beträchtliche experimentelle Sorgfalt. Für die genaue Messung der Kriecherholungsnachgiebigkeit bei langen Zeiten und die Bestimmung des stationären Rückstellvermögens J_e muß der Einfluß kleiner elastischer Kräfte auf das Erholungsverhalten detektiert werden. Dies ist nur möglich, wenn apparativ bedingte Störkräfte, wie z.B. Reibungskräfte vermieden werden können. Dem Entwurf der Apparatur liegt daher die Idee zu Grunde, jegliche Reibung des einzigen sich bewegenden Elements, des Rotors, auszuschliessen, indem dieser nur einzig und allein die Probe berührt. Dies wird erreicht, indem der Rotor magnetisch gelagert, das erforderliche Drehmoment mit Hilfe eines modifizierten Drehstromasynchronmotors in den Rotor induziert und die Deformation der Probe mit einem Laser-Spiegelsystem elektrooptisch aufgezeichnet wird.

Abb. 1 zeigt das Meßprinzip des Torsionskriechapparates mit magnetischer Lagerung. Die zylindrische Probe befindet sich zwischen zwei planparallelen Metallscheiben, den Torsionsplatten. Die Probendicke beträgt ca. 2 mm, der Probenradius richtet sich nach den eingesetzten Torsionsplatten, die auswechselbar sind und in den Durchmessern 6 mm, 12 mm, 20 mm und 40 mm zur Verfügung stehen. Die Haftung der Probe zwischen den Torsionsplatten erfolgt durch Adhäsionskräfte. Die untere Torsionsplatte, die verdrehungssicher befestigt ist, läßt sich über Präzisionsschiebetische in allen Ebenen verstellen und damit planparallel zur oberen Torsionsplatte justieren. Diese bildet den unteren Teil des Rotors, in welchem die Spiegelhalterung und der Aluminiumläufer des Drehstromasynchronmotors integriert sind. Der Rotor wird über einen Weicheisenkegel im Feld eines Elektromagneten gehalten und radial berührungsfrei gelagert. Radial ist diese Anordnung stabil, die axiale Fesselung erfolgt unter Zuhilfenahme regelungstechnischer Maßnahmen. Hierzu wird die vertikale Position des Rotors mit einem induktiven Wegaufnehmer erfaßt und der Spulenstrom des

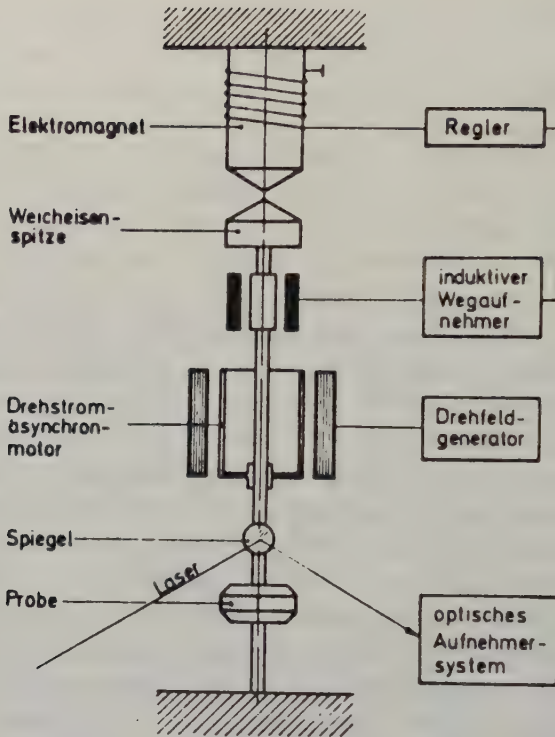


Abb.1: Prinzip der Messung

Elektromagneten über einen PD-Regler automatisch geregelt. Das konstante Drehmoment wird über einen modifizierten Drehstromasynchronmotor in den Aluminiumläufer induziert und durch die obere Torsionsplatte auf die Probe übertragen, wodurch die Probe auf Torsion beansprucht wird.

Der Torsionswinkel wird mit Hilfe eines Laserstrahls und eines Spiegels, der in der Achse des Rotors angebracht ist, über ein elektrooptisches Aufnehmersystem gemessen. Aus dem Verdrillungswinkel $\varphi(t)$ läßt sich dann bei Kenntnis des Drehmoments und des Geometriefaktors die Nachgiebigkeitsfunktion im Kriechversuch als auch im Kriecherholungsversuch berechnen.

2.2 Beschreibung der Apparatur

2.2.1 Anforderung an die Torsionskriechapparatur

Neben der Leitidee, jegliche parasitäre apparative Störkräfte auf das einzige sich bewegende Teil, den Rotor, auszuschließen, um exakte Kriecherholungsversuche durchführen zu können, waren die nachfolgenden Anforderung für die Konstruktion der Torsionskriechapparatur ausschlaggebend.

Meßgebiet

Mit Hilfe des magnetischen Kriechapparates soll das Scherdeformationsverhalten von Polymeren im Glas-Kautschuk Übergangsbereich und im Schmelzgebiet untersucht werden. Das bedeutet, daß Kriech- und Kriecherholungsnachgiebigkeiten über mindestens 7 Dekaden von 10^{-8} Pa^{-1} bis 10^{-1} Pa^{-1} ermittelt werden müssen. Untersuchungen über die Gültigkeit des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzipes und die Bestimmung des stationären Rückstellvermögens erfordern ein großes experimentelles Fenster auf der Zeitachse, das sich daher ebenfalls über mehrere Dekaden vom Kurzzeitbereich von 10^{-1} s bis hin zu langen Zeiten von ca. 10^6 s erstrecken soll.

Spannungs- und Deformationsbereich

Durch die extrem ausgeprägte Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Nachgiebigkeitsfunktion von Polymeren ist es erforderlich, die Scherspannung über mehrere Dekaden zu ändern. Dies erfordert einerseits eine Variation des Drehmoments über mindestens 4 Dekaden von 10^{-7} N m bis ungefähr 10^{-3} N m , andererseits muß aber auch die Möglichkeit bestehen, Messungen mit Proben unterschiedlichen Durchmessers durchzuführen, um zu gewährleisten, daß die resultierenden Deformationen im gesamten Nachgiebigkeitsgebiet nur im linear viskoelastischen Bereich erhalten werden.

Die Spannung und damit das Drehmoment soll bei Beginn des Experimentes schlagartig angelegt bzw. nach Abschluß der Messung abgeschaltet werden können. Dazu ist es erforderlich, die Drehmomentanstiegszeit im Millisekundenbereich zu begrenzen.

Mit dem Zuschalten des Moments soll außerdem ein Triggersignal erzeugt

werden, das sowohl einen Transientenrekorder als auch ein vor dem Rechner geschaltetes Computerinterface ansteuert, um den Start des Experimentes genau definieren zu können und Messungen auch im Kurzzeitbereich bis kleiner einer Zehntelsekunde exakt auswerten zu können.

Das angelegte Moment muß über einen längeren Zeitraum (ca. 1×10^6 s) auf mindestens 1 % genau konstant gehalten werden. Auftretende Netzschwankungen oder Schaltspitzen müssen ebenso vermieden werden, wie ein Abfall des Drehmoments durch die zwangsläufige Erwärmung der Spulen des Motors im Betrieb.

Thermostierung

Mit der Torsionskriechapparatur sollen Polymere in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 300°C untersucht werden. Die stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Nachgiebigkeitsfunktion, vor allem im Glas-Kautschukübergang, erfordert neben einer homogenen Temperaturverteilung in der Probe eine konstante Temperaturführung über einen langen Zeitraum, die besser als $1/10$ Grad sein muß.

In diesem Temperaturgebiet sollen Messungen unter Normalbedingungen, in Inertgasatmosphäre und im Vakuum durchgeführt werden können.

Weiterhin muß die Thermostiereinheit konstruktiv so ausgelegt sein, daß sie es zuläßt, die Probe während des Experiments zu beobachten und den Geometriefaktor in situ zu bestimmen.

Kleine Probenmengen

Werden neben technischen Kunststoffen auch Polymere mit genau definierter Struktur, wie z.B. anionische Polystyrole, untersucht, die nur im Labormaßstab hergestellt werden können, sollte die benötigte Probenmenge unter 1 g liegen.

2.2.2 Mechanischer Grundaufbau

Der schematische Aufbau der Torsionskriechapparatur ist in Abb. 2 dargestellt und zeigt die mechanischen Hauptbestandteile im Schnitt. Der gezeigte Grundaufbau erfüllt die an ihn gestellten Forderungen hinsichtlich Stabilität und exakter, reproduzierbarer Einstellung der einzelnen Bauteile zueinander und ist nach magnetischen Gesichtspunkten ausgelegt.

Zunächst wurde dem Aufbau besondere Aufmerksamkeit hinsichtlich Schwingungsdämpfung und Stabilität beigemessen, da der schwebende Rotor empfindlich auf alle mechanischen Schwingungen reagiert.

Die einzelnen Bauteile der Torsionskriechapparatur sind auf 20 mm starken Aluminiumplatten befestigt, die mit Hilfe von jeweils zwei Klemmleisten auf vier Führungssäulen feststellbar sind. Durch Lösen der Klemmleisten lassen sich die Platten auf den Führungssäulen verschieben und mit Hilfe einer Präzisionswasserwaage auf $\pm 0,01$ mm/m exakt horizontal ausrichten. Dies ist auch aus magnetischen Gesichtspunkten erforderlich, wie später erläutert werden wird. Die Säulen sind aus austenitischem Chrom-Nickel Stahl X5 CrNi 18 9 und besitzen einen Durchmesser von 30 mm und eine Gesamtlänge von 800 mm.

Die 30 mm starke Aluminium-Grundplatte ist mit einem geschliffenen Granitblock verschraubt. Aufgrund der hohen Biegefestigkeit, der großen Masse (120 kg) und des sehr guten Resonanzverhaltens (nahezu kein Glockeneffekt) ist dieser besonders geeignet für die Aufnahme einer hochpräzisen Apparatur.

Der Granitblock ruht auf vier Schwingungsdämpfern, die Schwingungen im Bereich weniger Hertz dämpfen. An die Schwingungsdämpfer schließt sich eine 16 mm starke Stahlplatte aus St 37 an, die mit einer 800 mm hohen Graugußsäule verschraubt ist. Die Graugußsäule wurde gewählt, da Grauguß von allen metallischen Werkstoffen die besten Dämpfungseigenschaften für mechanische Schwingungen besitzt.

Der induktive Wegaufnehmer, sowie der Drehstromasynchronmotor sind auf x-y-Schiebetische montiert; damit wird ein zentrisches Ausrichten zur Drehachse des Rotors ermöglicht. Die x-y-Schiebetische sind aus Messing Cu Zn 40 Pb 2 gefertigt und gestatten über Gewindespindeln und Schwalbenschwanzführungen eine exakte Justierung.

Die untere Torsionsplatte ist über einen Gewindestift mit einem 5-Wege Tisch verschraubt und läßt sich über Mikrometerschrauben in x-, y- und z-Richtung justieren und zusätzlich in zwei Ebenen verkippen. Damit

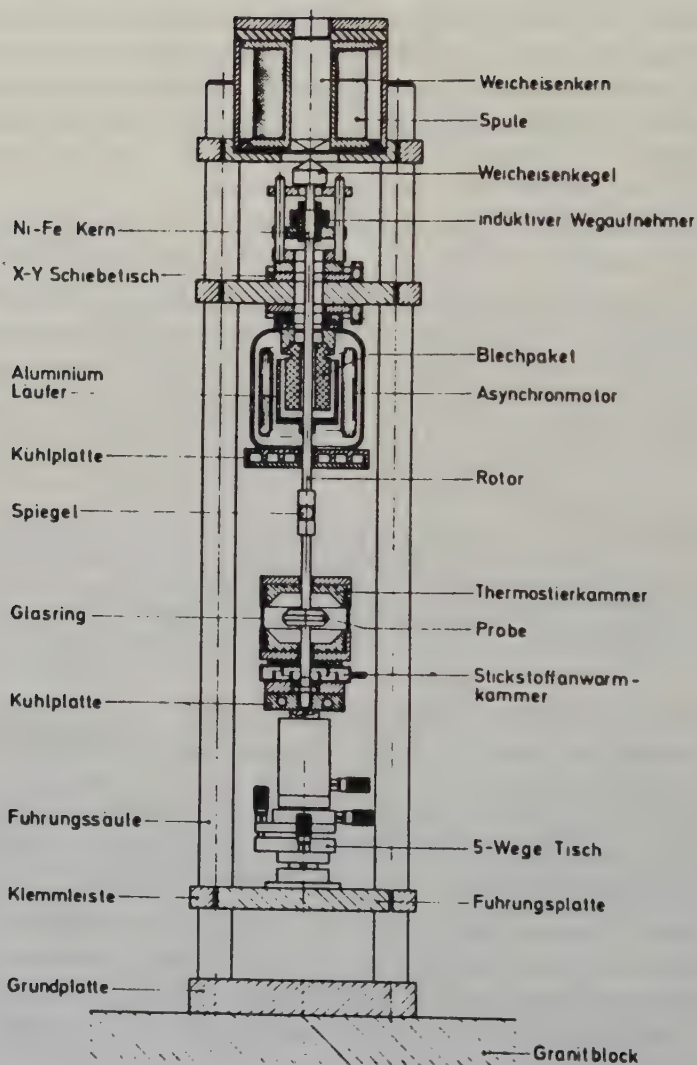


Abb. 2 Torsionskriechapparatur im Schnitt

kann die untere Platte planparallel zur oberen Torsionsplatte ausgerichtet und zur Deckung gebracht werden.

Neben der Stabilitätsanforderung und der Möglichkeit, alle Elemente des Aufbaus zueinander sowohl planparallel oder senkrecht als auch rotations-symmetrisch reproduzierbar auszurichten, spielten für die Konstruktion und Werkstoffauswahl magnetische Gesichtspunkte die wesentliche Rolle.

Ideale Magnetlager haben, wenn man von der Luftreibung absieht, keine mechanischen Reibungspunkte oder sogenannte Haltepunkte. Im Idealfall gilt dies, wenn eine radialsymmetrische Feldlinienverteilung vorliegt, der Rotor völlig homogen und exakt rotationssymmetrisch ist, die magnetische Achse mit der Achse des Rotors zusammenfällt und wenn keine zusätzlichen Störfelder wirksam sind. Reale Magnetlager besitzen jedoch mindestens einen Haltepunkt, auf den der Rotor zutreibt, wenn keine äußeren Kräfte wirken; der Rotor will nach einer Auslenkung wieder seine Vorzugslage einnehmen, was ein kleines rücktreibendes Moment bewirkt. Aus diesem Grund wurde auf eine Minimierung des rücktreibenden Moments bzw. auf eine Eliminierung von Haltepunkten durch folgende Maßnahmen hingearbeitet

- Aufbau eines homogenen radialsymmetrischen Magnetfeldes und der Einsatz von nichtmagnetischen Werkstoffen für alle Aufbauten im Bereich des Elektromagneten.
- Entwicklung eines Rotors mit hoher Rundlaufgenauigkeit; die Verwendung eines homogenen Magnetwerkstoffes für die Rotorspitze; Einsatz von nichtmagnetischen Werkstoffen für alle Verbindungselemente des Rotors.
- Entwicklung einer neuen Spiegelhalterung, die keine Unwucht aufweist und die Anbringung des Laserspiegels in der Rotorachse erlaubt.
- Abschirmung von Störfeldern; insbesondere Abschirmung der Zuleitungen für den Elektromagneten und für den induktiven Wegaufnehmer durch Anbringung von Mu-Metall-Kappen auf den Stirnflächen des Gehäuses.

Die nähere Erläuterung dieser Maßnahmen und die Durchführung wird in den nächsten Kapiteln beschrieben.

2.2.3 Elektromagnetische Lagerung

Als magnetisches Schwebelager wird eine Anordnung bezeichnet, bei der unter Nutzung magnetischer Kräfte das gelagerte Teil, in diesem Fall der Rotor, völlig berührungslos in der Schwebe gehalten wird. Der Vorteil eines Magnetlagers ist seine völlig kontaktlose Arbeitsweise zwischen Lager und zu lagerndem Teil. Ein Magnetlager findet immer dort Anwendung, wo ein völliges Ausschließen von mechanischer Reibung erforderlich ist, die z.B. bei Kugellagern auftritt und die dadurch bestenfalls ein Reibmoment von 10^{-5} N m besitzen. Auch der Einsatz von Luftlagern, bei denen selbst bei exakter Bearbeitung Turbinenmomente auftreten können, ist nicht vertretbar, wenn parasitäre Momente kleiner als 10^{-7} N m gefordert werden. In diesem Gebiet sind Magnetlager wegen ihrer äußerst geringen Störmomente von bis zu 10^{-10} N m überlegen.

Ein Nachteil berührungsfreier magnetischer Lager besteht in der Notwendigkeit eines aktiven Eingriffes in mindestens einen Freiheitsgrad des Magnetsystems, da ein Pol in einem statischen Magnetfeld keine stabile Lage einnehmen kann.

Aus diesem Grund muß das statische durch ein regelbares Magnetfeld ersetzt werden. Mit diesem Eingriff in das Magnetsystem ergibt sich das Prinzip der angewandten Technik: Ein Eisenkörper hängt im Feld eines Elektromagneten, wobei der Spulenstrom mit einer Art Rückkopplungssystem geregelt wird. Die Folge ist ein elektromagnetisches Schweben durch Regelung des Magnetstromes. Dies bedeutet, daß der schwebende Körper in Richtung der Achse des Elektromagneten im Gleichgewicht mit einer anderen Kraft, im Regelfall der Gewichtskraft, in einem bestimmten konstanten Abstand zum Elektromagneten gehalten wird. Die Auslenkung des Schwebekörpers aus dieser Lage nach unten wird durch Erhöhung, die Auslenkung nach oben durch Minderung der Magnetkraft und damit der Verringerung des Spulenstromes kompensiert. Dies bedeutet, daß die Achse des Rotors (Schwebekörper) und die Achse des Magnetfeldes zusammenfallen müssen.

Die radiale Fesselung erfolgt durch die selbstzentrierende Wirkung der stabilen Lagerkoordinate. Zusätzlich wird diese Zentrierung durch die konische Form der Magnetpole und damit der Konzentration des magnetischen Flusses verstärkt.

In Abbildung 3 wird die Regelung des magnetischen Schwebelagers verdeutlicht. Der Elektromagnet ist in eine Hilfs- und in eine Regelspule unterteilt. Die Hilfsspule wird von einem Stromkonstanter versorgt; sie

trägt einen Großteil der Gewichtskraft des Rotors und entlastet somit die Regelung. Da der Hilfsspulenstrom konstant bleibt, wirkt sich eine Widerstandsänderung der Spulen, durch Erwärmung, nicht auf die Magnetkraft aus.

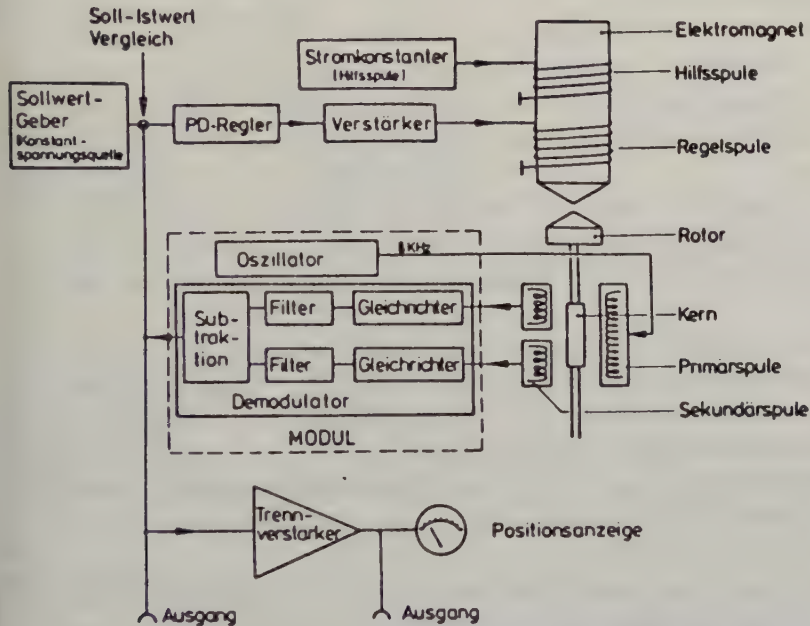


Abb.3: Regelung des magnetischen Schwebelagers

Über einen PD - Regler und einen nachgeschalteten Verstärker wird der Strom in der Regelspule geregelt. Dabei wird die Istposition des Rotors, also die vertikale Lage, über den induktiven Wegaufnehmer bestimmt, dessen Eingangs- und Ausgangssignale im Modul verarbeitet werden. Der Modul liefert ein hochfrequentes Wechselfeld mit 8 kHz in der Primärspule des induktiven Wegaufnehmers. Dieses Wechselfeld induziert in den beiden Sekundärspulen des Wegaufnehmers ebenfalls hochfrequente Wechselfelder, deren Amplituden von der Lage des Kerns im Wegaufnehmer abhängig sind. Diese Signale werden im Modul gleichgerichtet, gefiltert, voneinander subtrahiert und als Ist-wert dem Soll-Ist-Wert - Vergleich zugeführt. Sobald eine Differenz vorhanden ist, wird sie an den PD - T_1 Regler weitergegeben, der dann über einen nachgeschalteten Verstärker den Regelspulenstrom in gewünschter Weise regelt. Der PD - Regler mit seiner für diesen

Fall erforderlichen speziellen Charakteristik wurde in Zusammenarbeit mit der Zentralen Elektronikwerkstatt selbst entwickelt und gebaut.

Die Istposition des Rotors wird über das Ausgangssignal des Moduls direkt am Voltmeter (Positionsanzeige) sichtbar gemacht und kann an den Ausgängen abgegriffen werden.

Ausgang I liefert das direkte Signal, Ausgang II ein um eine bestimmte Voltzahl kompensiertes Wegsignal. Die Kompensationsspannung wird an einem Stellknopf an der Gerätefront gewählt. Der Sollwertgeber besteht aus einer Präzisionsspannungsquelle, deren Spannung durch einen Drehknopf vorgegeben werden kann.

Die Trennung der Wicklungen in einen Hilfs- und einen Regelkreis bewirkt einerseits eine wesentliche Verbesserung der Stabilität der Regelung, zum anderen erlaubt sie eine einfache Probenjustierung vor der Messung.

Da die Hilfsspulenmagnetkraft einen Großteil der Gewichtskraft ausgleicht, muß die Regelspule fast ausschließlich die differentielle Änderung des Abstandes nachregeln, d.h., kleine Änderungen des Abstandes sind mit kleinen Stromänderungen zu kompensieren.

Der Stromkonstanter, der die Hilfsspule versorgt, verhindert eine Änderung der Magnetkraft, die durch Erhöhung des Spulenwiderstands bei Betrieb eintreten würde.

Die Hilfsspulen- und Regelspulenströme können als Spannungsabfall über jeweils $1\ \Omega$ Präzisionswiderstände (Eichwiderstand $\pm 0,02\ \%$), die mit den Spulen in Reihe geschaltet sind, registriert werden. Dies läßt die Möglichkeit offen, die so erhaltenen Informationen bei anderen Experimenten für die Messung von Normalspannungen zu nutzen.

Mit dieser Regelung des magnetischen Schwebelagers kann der Rotor, wenn er ohne Probe in Luft aufgehängt wird, in der gewünschten vertikalen Position innerhalb $\pm 2\ \mu\text{m}$ gehalten werden.

Elektromagnet

Der Aufbau des Elektromagneten ist im Schnitt in Abb. 4 dargestellt. Der Kern, der Zylinder und die Gewindeplatte sind aus magnetischem Weich-eisen gefertigt. Dieser Werkstoff wurde vor der Fertigbearbeitung bei etwa

650 °C mehrere Stunden geglüht und im Ofen langsam abgekühlt. Dadurch konnte eine vorausgegangene Kaltverformung, die sich im Gefüge durch das Auftreten von Gleitlinien und Kornstreckungen bemerkbar macht, rückgängig gemacht werden. Gleichzeitig lassen sich die Bearbeitungsspannungen durch diesen Glühprozeß beseitigen.

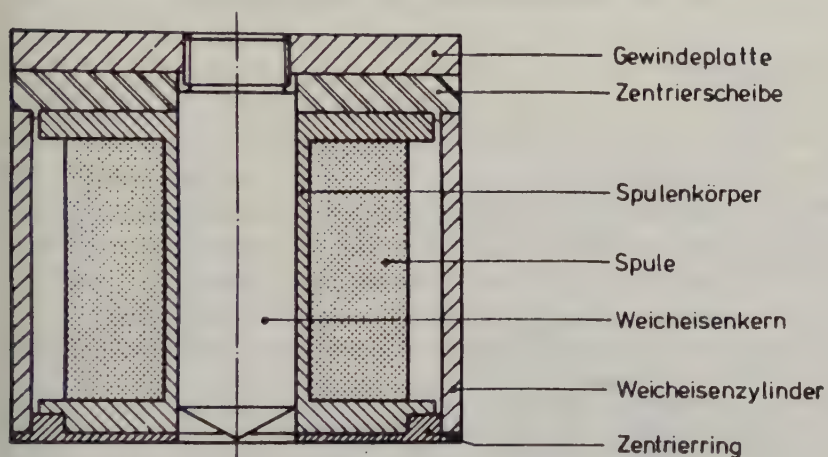


Abb.4: Elektromagnet im Schnitt

Im fertigbearbeiteten Zustand beträgt der Durchmesser des Weicheisenkernes 35,6 mm bei einer Gesamtlänge von 120 mm. Der Kegelwinkel an der Spitze mißt 120°. Über ein metrisches Gewinde M 34x1 läßt sich die Eintauchtiefe des Kernes in der Spule variieren. Der Spulenkörper besteht aus PVC-hart und nimmt 11 getrennte Wicklungen mit jeweils 3000 Windungen auf.

Die Wicklungen sind parallel geschaltet und teilen sich in die Hilfspule und die Regelspule auf. Die Zentrierscheibe ist aus Pertinax gefertigt; sie trägt die Steckerleiste und gestattet durch entsprechende Aussparungen, die Durchführung der Anschlußleitungen für die einzelnen Wicklungen. Durch diese Maßnahme konnte die Gewindeplatte symmetrisch und ohne zusätzliche Durchbrüche ausgeführt werden. Der Außendurchmesser des Weicheisenzylinders beträgt 134 mm bei einer Wandstärke von 5 mm. Die Zentrierscheibe und der Zentrierring gewährleisten, daß die Achsen des Kernes und des Zylinders zusammenfallen. Damit wird die Voraussetzung für eine weitgehend gleichmäßige, rotationssymmetrische Feldlinienverteilung geschaffen.

Für sämtliche Verschraubungen und Steckverbindungen wurden nichtmagne-

tische Materialien eingesetzt. Die elektrischen Zuleitungen wurden abgeschirmt. Den unteren Abschluß des Elektromagneten bildet eine 1,5 mm starke Kupferscheibe, die eine Berührung der Magnetpole beim Einrichten der Apparatur verhindern soll. Zusätzlich hat sie den Effekt, eventuell auftretende geringe Wirbelströme zu dämpfen, die durch mangelnde Koinzidenz der Rotationsachse mit der Aufhängungsachse entstehen könnten.

Induktiver Wegaufnehmer

Der induktive Wegaufnehmer (280-000 Fa. Althen) besteht aus einem Edelstahlmantel, einer Primärspule und zwei Sekundärspulen, die gegeneinander geschaltet sind (Differentialtransformator). Die Spulen sind in Epoxidharz eingebettet und gegen den Mantel isoliert. Der Kern ist mit dem Rotor verschraubt und wird bei der Beschreibung des Rotors näher erläutert.

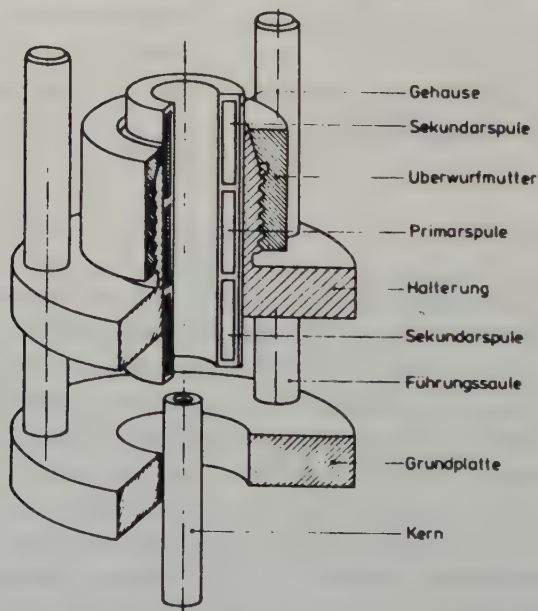


Abb.5: Induktiver Wegaufnehmer und Messinghalterung im Schnitt

Der induktive Wegaufnehmer ist in einer Messinghalterung mit Hilfe einer Überwurfmutter festgeklemt. Die Halterung läßt sich über drei Führungsstifte in der Vertikalen verschieben und durch Gewindestifte arre-

tieren. Die Grundplatte ist auf einem x-y-Tisch montiert, damit kann das Gehäuse des Wegaufnehmers zentrisch zur Achse des Kerns und somit zur Achse des Rotors ausgerichtet werden. In Abb. 5 ist der induktive Wegaufnehmer und die Messinghalterung im Schnitt dargestellt.

Diese Anordnung ist einerseits nötig, um eine eindeutige Zuordnung zwischen der Ausgangsspannung des Wegaufnehmersignals und der Höhenposition (Weg) des Rotors zu erhalten. Dies kann nur dann erfolgen, wenn der Kern zentrisch im Gehäuse sitzt. Zum anderen kann es durch den ferromagnetischen Mantel des induktiven Wegaufnehmers, bei exzentrischer Lage zur magnetischen Achse, zu einer Verzerrung des Magnetfeldes führen, und damit zu einer ungünstigen Beeinflussung des rücktreibenden Moments kommen. Außerdem läßt sich nicht völlig ausschließen, daß durch eine unsymmetrische Anordnung der Spulen zum Kern des induktiven Wegaufnehmers ein parasitäres Drehfeld erzeugt werden kann.

Zur magnetischen Abschirmung sind die Stirnflächen des Gehäuses mit Mu-Metall Kappen abgedeckt und die elektrischen Zuleitungen abgeschirmt.

Rotor

Zur Minimalisierung der störenden Wirkung magnetischer Haltepunkte muß der Rotor mit hoher Präzision und soweit möglich aus unmagnetischen Werkstoffen hergestellt werden.

Da der Rotor nicht als Ganzes in die Apparatur eingebaut werden kann, müssen die Einzelteile mit großer reproduzierbarer Rundlaufgenauigkeit miteinander verbunden werden. Abb. 6 zeigt den Rotor im zusammengesetzten Zustand. Die Verbindungsstäbe wurden mit einem Durchmesser von 6 mm ausgeführt; damit wird zum einen die nötige Steifigkeit für die Übertragung eines Drehmomentes erreicht und zum anderen eine geeignete Verschraubung ermöglicht.

Um eine sehr gute reproduzierbare Rundlaufgenauigkeit beim Verbinden der Einzelteile zu erhalten, erwies sich nach mehreren Versuchen eine Kegel-Konus Verschraubung, wie sie in Abb. 7 dargestellt ist als die geeignetste Verbindungstechnik.

Die Spitze des Rotors besteht aus magnetischem Weicheisen; sie hat einen Durchmesser von 30 mm und eine Gesamtlänge von 21 mm. Die Glühbehandlung erfolgte ebenso wie bei dem Weicheisenkern des Elektromagneten. Der Kegelwinkel an der Spitze mißt 120° . Zur Homogenisierung und Ver-

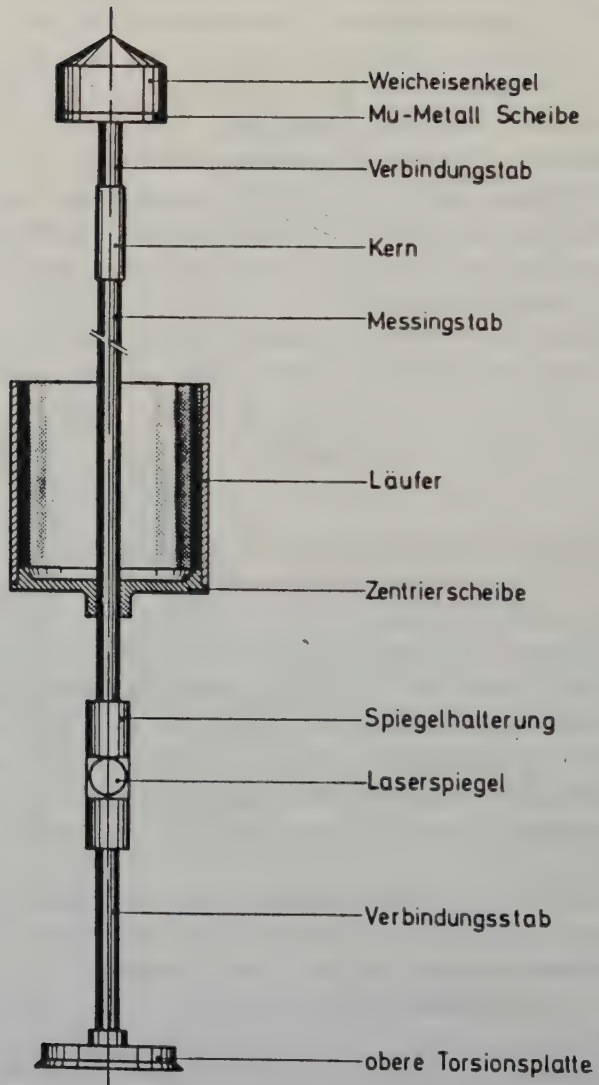


Abb. 6 Rotor

stärkung des Magnetfeldes ist die untere Polfläche des Weicheisenkegels mit einem ferromagnetischen Ring aus Mu-Metall, einem hochpermeablen Werkstoff, versehen. Ein Verbindungsstab aus Bronze ermöglicht die Verschraubung der Weicheisenspitze mit dem Kern des induktiven Wegaufnehmers.

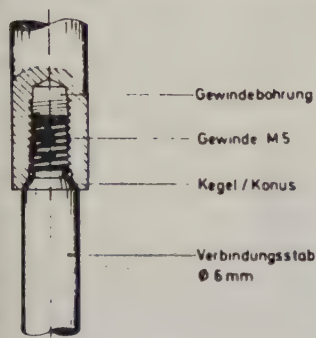


Abb.7: Verschraubung der einzelnen Teilstücke des Rotors.

Der verwendete Wegaufnehmer ist der einzige dieser Art, dessen Kern (Durchmesser 6,35 mm, Länge 25,4 mm) in etwa dem Durchmesser der Verbindungsstücke entspricht und als tragendes Teil in den Rotor eingebaut werden kann. Die ursprünglichen UNC-Gewinde im Kern wurden auf M 4 erweitert und mit einem Konus versehen.

Ein Messingstab verbindet den Kern mit der Spiegelhalterung und überträgt gleichzeitig das Drehmoment, das über den Aluminiumläufer aufgebracht wird, auf die obere Torsionsplatte. Der Aluminiumläufer ist über eine Zentrierscheibe aus Pertinax mit dem Messingstab verbunden.

Die kraftschlüssige Verbindung wird durch Vernietung und zusätzliche Verklebung hergestellt.

Eine Verringerung der Wandstärke des Aluminiumläufers bedingt zwar eine Verkleinerung des Drehmomentes, trägt aber zu einer wesentlichen Reduzierung des Rotationsträgheitsmomentes des Läufers bei. Aus diesem Grund ist die Wandstärke des Aluminiumzylinders mit 1,5 mm ausgeführt, der Durchmesser beträgt 53 mm, die Höhe 55 mm. Der Luftspalt zwischen dem Läufer und dem Stator des Motors beträgt ca. 1,5 mm pro Seite. Der Motor wird über einen x-y Schiebetisch zentrisch zum Rotor ausgerichtet.

Die Halterung für den Laserspiegel ist aus Aluminium gefertigt; sie ist mit dem Messingstab und dem unteren Verbindungsstab verschraubt. Die Drehachse des Rotors liegt in der Reflexionsfläche des Spiegels, so daß Fehler bei der Winkelmessung, wie sie bei außermittigem Sitz des Laserspiegels auftreten, von vornherein ausgeschlossen werden können.

Der Laserspiegel besteht aus Duran und hat einen Durchmesser von 10 mm, eine Dicke von 2 mm und eine Ebenheit von $\lambda/10$. Er ist mit Aluminium bedampft und mit einer Quarzschuttschicht versehen. Die Halterung für den Laserspiegel ist in Abb. 8 dargestellt.

Die Unwucht, die durch die Ausfräsung entsteht, wird durch entspre-

chende Aussparung an der gegenüberliegenden Seite kompensiert.

Oberhalb der Spiegelhalterung ist ein Zentrierkegel über zwei Gewindestifte M3 auf dem Messingstab verschiebbar angebracht. Dieser Kegel taucht

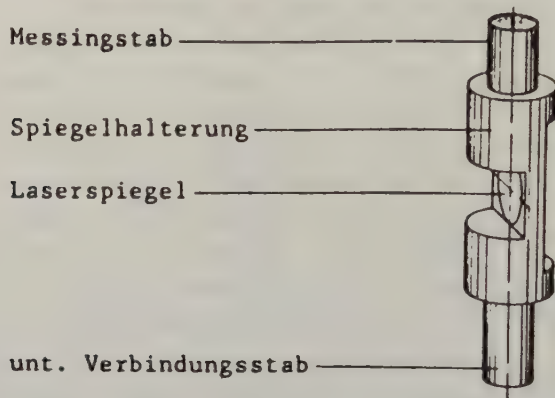


Abb.8: Halterung für den Laserspiegel

in den Konus einer Messingscheibe ein und stellt die Begrenzung für den Rotor nach oben dar, der dabei gleichzeitig zentriert wird. Diese Anordnung dient als Einbauhilfe, damit die aufgeschmolzene Probe zwischen den beiden Torsionsplatten fixiert werden kann. Die Konusscheibe ist unter der Motorkühlung befestigt und lässt sich über Langlöcher einstellen.

Die obere Torsionsplatte ist über einen Verbindungsstab mit der Spiegelhalterung verschraubt und auswechselbar. Damit die Wärmeabführung von der oberen Platte über den Rotor gering bleibt, wurde für den Verbindungsstab, Chrom-Nickel Stahl X5 CrNi 189, ein Werkstoff mit niedriger Wärmeleitfähigkeit, gewählt. Die Befestigung der oberen und der unteren Torsionsplatte erfolgt wie bei allen Verbindungen durch eine Kegel-Konus Verschraubung. Die Torsionsplatten sind ebenfalls aus Chrom-Nickel Stahl gearbeitet und stehen in den Durchmessern 20 mm, 10 mm und 6 mm zur Verfügung. Mit Ausnahme der Torsionsplatte mit 6 mm Durchmesser wurden alle Torsionsplatten an ihrer Oberseite mit einem Kupferring hartverlötet, um eine optimale Temperaturverteilung zu erzielen. Die Torsionsstäbe mit 6 mm wurden auf einer Länge von 3 cm mit schwarzem Speziallack überzogen und im Wärmeschränk ausgehärtet. Die messerscharfen Kanten der Torsionsplatten verhindern ein Austreten der Probe über den Rand.

Durch die Eingangs erwähnte Kegel-Konus Verschraubung und durch die sorgfältige Bearbeitung aller Einzelteile wird eine Rundlaufgenauigkeit

des gesamten Rotors von 0,04 mm erzielt, bei einer Rotorlänge von ca. 400 mm. Die Rundlaufgenauigkeit wird mit Hilfe eines Abrollgerätes, das normalerweise für die Auswuchtung von Schleifscheiben Verwendung findet, überprüft. Dabei wird der Rotor horizontal auf den Abrollscheiben gelagert und mit einer Meßuhr an verschiedenen Stellen abgetastet. Damit läßt sich auch die reproduzierbare Rundlaufgenauigkeit nach mehrmaligem Lösen und Verschrauben der einzelnen Verbindungsstellen überprüfen.

2.2.4 Drehmomentaufbringung

Um bei der Drehmomentaufbringung keine parasitären Momente durch mechanische Verbindungen wie Lager, Schleifer oder Schleifringe zu erzeugen, einen großen Drehmomentbereich abdecken und die gewünschten Drehmomente schnell aufbringen zu können, mußten zunächst besondere Vorkehrungen bei der Auswahl des Motors getroffen werden. Als geeignet erweisen sich Drehstromasynchronmotoren, da sie ohne Abgriffe arbeiten. Dabei beruht die Entstehung des Drehmoments bekanntlich auf der elektrodynamischen Kraftwirkung zwischen Magnetfeld und einem stromdurchflossenen Leiter. Beim Drehstromasynchronmotor wird zunächst durch Anlegen eines Dreiphasenwechselstroms an die Stränge der Ständerwicklung, die in Sternschaltung verknüpft sind, ein magnetisches Drehfeld erzeugt. Dieses Drehfeld induziert in dem leitenden, nicht ferromagnetischen Läufer aus Aluminium eine Spannung, die zu einem Kurzschlußstrom führt, der eine Kraft auf den Rotor ausübt. Da diese Kraft senkrecht zur Stromrichtung und Induktion gerichtet ist, ergibt sich über den Läuferumfang ein Drehmoment, das bei fester Länge des Leiters, von der Induktion und vom induzierten Strom abhängt. Die Induktion und der induzierte Strom hängen wiederum vom Strom ab, der das Drehmagnetfeld erzeugt. Deshalb ist das Anlaufmoment proportional dem Quadrat des Ständerstroms

$$M = k \cdot I^2 \quad (1)$$

M ...	Drehmoment	Nm
k ...	Konstante	Nm/A ²
I ...	Ständerstrom	A

n die Konstante k, die entscheidend von der Luftspaltweite zwischen Läufer und Stator beeinflusst wird, gehen weiterhin Material und Geometrie des

Läufers sowie Wicklungsgrößen des Stators ein. Eine genaue Ableitung der Gleichung (1) ist in der Diplomarbeit von Kraft /15/ zu finden.

Weiterhin muß das Gewicht des Läufers gering gehalten werden, damit die Lagerung, die zusammen mit dem Rotor elektromagnetisch erfolgt, nicht überfordert wird und um das Rotationsträgheitsmoment des Läufers möglichst klein zu halten.

Für die Drehmomenterzeugung wurde daher ein Drehstromasynchronmotor mit Käfigläufer der Fa. Siemens eingesetzt, der für diesen Zweck entsprechend abgeändert wurde.

Die Kugellager des Motors wurden entfernt, der Läufer und das Blechpaket getrennt. Die Welle wurde durch den Rotor und der Käfigläufer durch einen Aluminiumzylinder ersetzt. Das Blechpaket mußte abgedreht und aufgebohrt werden und kann als feststehendes Teil in den Motor eingesetzt werden, um das Drehfeld zu verstärken. Durch den Einbau des Blechpaketes läßt sich das Drehmoment etwa um den Faktor 14 erhöhen.

Die Aufgabe, das Drehmoment auf mindestens 1 % genau zu erzeugen und auch über lange Meßzeiten konstant zu halten, erforderte daher den Aufbau einer eigenen Drehstromversorgung mit automatischer Regelung des Ständerstroms. Auftretende Netzschwankungen und Schaltspitzen, die in der Größenordnung von 5 % liegen und damit eine Drehmomentänderung von ca. 10 % bewirken, müssen ebenso vermieden werden wie ein Abfall des Drehmoments durch die zwangsläufige Erwärmung der Spulen des Motors im Betrieb.

Zunächst ist daher der internen Drehstromversorgung, ebenso wie der elektromagnetischen Regelung ein Mikro-UPS-Gerät vorgeschaltet, das eine störungs- und unterbrechungsfreie Stromversorgung garantiert. Dieses Gerät ersetzt die üblichen Störschutzmöglichkeiten wie Netzfilter, magnetische Spannungskonstanthalter oder Störschutztransformatoren und sorgt außerdem für eine völlig unterbrechungsfreie Speisung auch bei Stromausfall. Das System besteht aus einem Gleichrichter, der die Netzspannung in eine gleichmäßig geregelte Gleichspannung umwandelt, einer Batterie und einem Wechselrichter. Mit der vom Gleichrichter erzeugten Gleichspannung wird zum einen ein Bleiakkumulator geladen, der bei Netzausfall die Versorgung übernimmt und zum anderen einen Wechselrichter versorgt. Dieser Wechselrichter erzeugt eine elektronisch geregelte, sehr genau abgestimmte Ausgangsspannung.

Für den Aufbau der internen Drehstromversorgung, die in Abb. 9 dargestellt ist, wird diese Ausgangsspannung durch Netztransformatoren auf ± 15 V bzw. 30 V herabgesetzt und dann in Gleichspannungen umgewandelt. Die so

erzeugten Gleichspannungen speisen die einzelnen Bauteile, die für die Drehstromversorgung nötig sind.

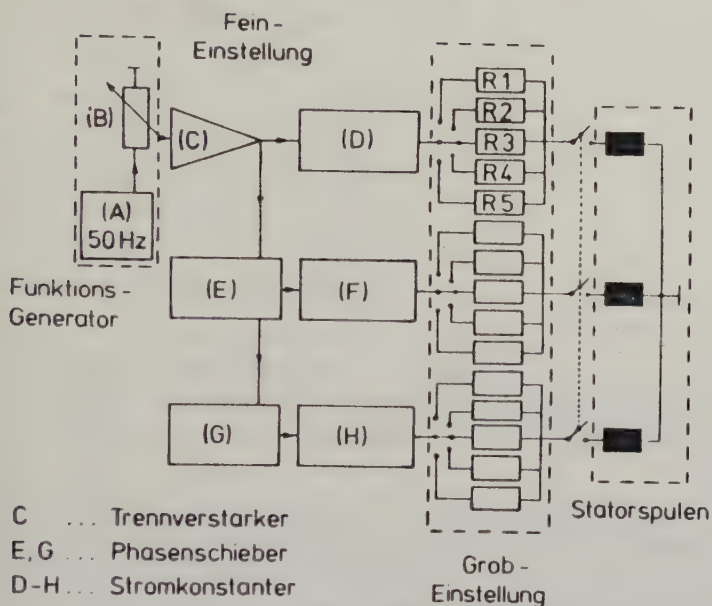


Abb. 9: Übersichtsplan für die Drehstromversorgung

Der Generator (A) erzeugt eine sinusförmige Wechselspannung von 50 Hz, deren Amplitude durch das Potentiometer (B) verändert werden kann. Diese Variation der Steuerspannung stellt die Feineinstellung des gewählten Strombereichs und damit des Drehmoments dar. Der dem Sinusgenerator nachgeschaltete Trennverstärker (C) verhindert zum einen Rückkopplungen des nachfolgenden Netzwerkes auf den Generator, zum anderen dient er zur Verstärkung des erzeugten Sinussignals, das die erste stabilisierte Stromquelle (D) und den Phasenschieber (E) ansteuert. Im Phasenschieber (E) wird das Signal um 120° phasenverschoben und gelangt zur zweiten stabilisierten Stromquelle (F) und zu einem weiteren Phasenschieber (G). Der Phasenschieber (G) bewirkt eine erneute Phasenverschiebung des Signals um 20° , das die dritte Konstantstromquelle (H) ansteuert. Die angesprochenen Stromquellen geben den jeweils um 120° phasenverschobenen Strom über gleiche Vorschaltwiderstände an die einzelnen Motorwicklungen ab, die das gewünschte Drehfeld in den Ständerwicklungen des Drehstromasynchronmotors erzeugen.

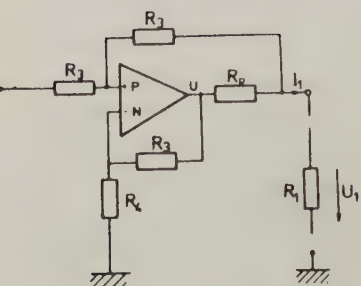


Abb. 10: Schaltplan für Konstantstromquelle

Die stabilisierten Stromquellen werden mit ± 30 V Gleichspannung über einen internen Netztransformator gespeist und stellen das Kernstück für die Drehstromerzeugung dar. Sie verhindern durch ihre Schaltung vollständig den durch die Widerstandsänderung der Spulen bei Erwärmung auftretenden Spannungsabfall. Der Schaltplan ist in Abb. 10 dargestellt.

Mit dieser Schaltung wird erreicht, daß durch spezielle Wahl des Widerstandes R_4 der Ausgangsstrom unabhängig von der Ausgangsspannung wird. Damit läßt sich nun das Drehmoment konstant halten, da sich ein Spannungsabfall durch Erwärmung der Spulen nicht mehr auf den Strom auswirkt.

Die Grobeinstellung des Motorenstromes erfolgt durch die Wahl verschiedener Vorschaltwiderstände R_1 bis R_5 , die über Drucktasten a bis e auf der Frontplatte der Bedienungseinheit umgeschaltet werden können. Die Feineinstellung wird durch Veränderung der Amplitude am Potentiometer (B) vorgenommen. Ein Kippschalter ermöglicht die Vertauschung der Anschlüsse von den Stromquellen (D) und (H) zu den Motorwicklungen und somit eine Drehrichtungsänderung. Die Größe des Drehmomentes in Abhängigkeit von der eingestellten Amplitudenhöhe am Drehfeldpotentiometer und der verschiedenen Vorschaltwiderstände wird durch Eichmessungen bestimmt.

Die Eichung im Drehmomentbereich um 10^{-7} N m bis 10^{-4} N m erfolgt mit Hilfe von Klaviersaitendrähten, die in den Durchmessern 0,15 mm, 0,30 mm und 0,50 mm zur Verfügung stehen. Die Drahtenden sind in Bohrungen von 10 mm langen Gewindestücken aus Messing gefaßt und über zwei Gewindestifte nicht unterhalb der Fassung festgeklemmt und anschließend hartverlötet.

Zur Eichung muß die Apparatur umgerüstet werden. Anstelle der oberen Torsionsplatte wird nun der Torsionsdraht durch das obere Gewindestück direkt mit der Spiegelhalterung verschraubt. Ein Reduzierstück ermöglicht die Verschraubung mit dem 5 - Wege Tisch. Über die Feingewindespindeln des Tisches wird der Torsionsdraht und damit der Rotor genau vertikal ausgerichtet und anschließend die Rotorposition eingestellt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Position des Rotors der Höhenlage im frei schwebenden Zustand entspricht. Damit der Draht gut gespannt ist, wird die Hilfs- und

die Regelspule des Elektromagneten mit dem maximalen Strom beschickt.

Nun werden am Potentiometer stufenweise Drehfeldströme mit zunehmender Amplitude eingestellt und die durch das resultierende Drehmoment erzeugten ungedämpften Schwingungen, die der Draht in der verdrehten Position ausführt, über das elektrooptische Aufnehmersystem aufgezeichnet und daraus der Verdrehungswinkel bestimmt. Dabei werden die Verdrehungswinkel in demselben Winkelbereich aufgenommen, in dem später auch die Messungen der Kriechnachgiebigkeit ablaufen.

Das Drehmoment errechnet sich aus dem Produkt der Drahtsteifigkeit und dem Verdrehungswinkel im Bogenmaß.

$M = S \cdot \varphi$	(2.2)	M	Drehmoment	Nm
		S	Drahtsteifigkeit	Nm
		φ	Verdrehungswinkel	Bogenmaß

Die Steifigkeit des Torsionsdrahtes wird nach der Thomsonschen Schwingungsformel bestimmt.

$$S = \theta \frac{4 \pi^2}{T^2} \quad (2.3)$$

$$\theta = \frac{1}{8} \cdot m \cdot d^2 \quad (2.4)$$

θ	Rotationsträgheitsmoment	kg m ²
S	Drahtsteifigkeit	Nm
T	Schwingungsdauer	s
m	Masse der Schwungscheibe	kg
d	Durchmesser der Schwungscheibe	m

Die Schwingungsdauer wird experimentell bestimmt, indem der Torsionsdraht in einer Vorrichtung aufgehängt und mit einer Schwungmasse versehen wird. In Tabelle 1 sind die Rotationsträgheitsmomente für fünf verschiedene Schwungmassen, die Schwingungsdauer als Mittelwert von jeweils 4 Messungen aus 30 Perioden und die daraus berechneten Drahtsteifigkeiten zusammengestellt. Die Werte beziehen sich auf einen Eichdraht Durchmesser 0,50 mm, mit einer Einspannlänge von 120 mm.

Das Drehmoment für verschiedene Amplituden im Meßbereich "C" und der Verdrillungswinkel in Grad sind in Tabelle 2 aufgeführt, sowie der Motorstrom, der an der Phase "R" abgegriffen wurde. Analoge Eichprotokolle wurden auch für die Strombereiche "A" und "B" erstellt.

In Abb.11 ist das Drehmoment gegen die Stromamplitude in doppeltlogarithmischer Darstellung aufgetragen.

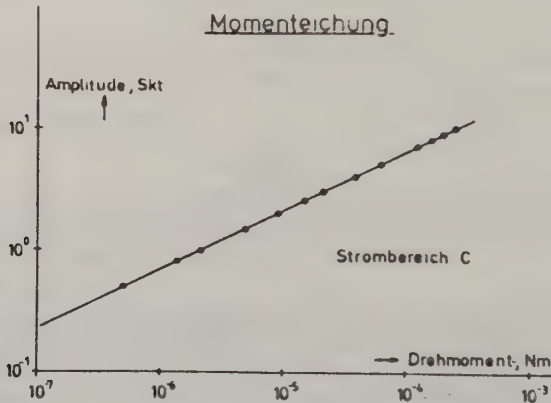


Abb.11: Drehmoment und Stromamplitude in doppeltlogarithmischer Auftragung

Der in Abb.11 dargestellte Zusammenhang zwischen Amplitude und Drehmoment zeigt den erwarteten Verlauf. Die Steigung der Geraden beträgt $1/2$ und bestätigt den quadratischen Zusammenhang zwischen Drehmoment und Strom. Obwohl es sich um eine exakte Gerade handelt, wurden für die Messungen nur die bei der Eichung eingestellten Amplituden und für die Auswertung nur die zugehörigen Werte der Drehmomente in Tabelle 2 verwendet. Auf eine Interpolation wurde verzichtet.

Weitere umfangreiche Untersuchungen zeigten eine ausgezeichnete Langzeitstabilität des Drehmomentes. Im Weiteren wurde auch überprüft, daß radiale und axiale Verschiebungen des Rotors im Stator, wie sie unter üblichen experimentellen Bedingungen auftreten können, keine Änderung des Drehmoments bewirken. Der Bereich, in dem genau definierte Momente reproduzierbar eingestellt und über den gesamten Meßzeitraum konstant gehalten werden können, erstreckt sich zum momentanen Zeitpunkt von 10^{-7} N·m bis $2 \cdot 10^{-4}$ N·m.

Tab.1: Trägheitsmomente verschiedener Schwungmassen, Schwingungsdauer und Steifigkeit des Eichdrahtes, Durchmesser 0,5 mm, Einspannlänge 120 mm.

Schwung- masse Nr.	d m	m kg	θ kg m^2	T s	S Nm
1.1	$3,965 \cdot 10^{-2}$	0,33549	$6,593 \cdot 10^{-5}$	0,8067	$4,00 \cdot 10^{-3}$
2.1	$3,99 \cdot 10^{-2}$	0,21213	$4,221 \cdot 10^{-5}$	0,6433	$4,02 \cdot 10^{-3}$
1	$7,98 \cdot 10^{-2}$	0,83914	$6,680 \cdot 10^{-4}$	2,565	$4,01 \cdot 10^{-3}$
2	$8,00 \cdot 10^{-2}$	0,41690	$3,335 \cdot 10^{-4}$	1,8067	$4,03 \cdot 10^{-3}$
3	$7,945 \cdot 10^{-2}$	0,20075	$1,584 \cdot 10^{-4}$	1,2483	$4,02 \cdot 10^{-3}$

Tab.2: Drehmoment, Motorstrom und Verdrillungswinkel für verschiedene Amplituden. Drahtdurchmesser 0,5 mm.

Amplitude	φ , Grad	M, Nm	I_R , mA
C 1.0	0,0314	$2,2 \cdot 10^{-6}$	9,94
C 1.5	0,0724	$5,1 \cdot 10^{-6}$	14,90
C 2.0	0,1348	$9,46 \cdot 10^{-6}$	19,90
C 2.5	0,2191	$1,54 \cdot 10^{-5}$	24,85
C 3.0	0,3117	$2,19 \cdot 10^{-5}$	29,80
C 4.0	0,5687	$4,00 \cdot 10^{-5}$	39,75
C 5.0	0,9096	$6,34 \cdot 10^{-5}$	49,60
C 6.0	1,3135	$9,21 \cdot 10^{-5}$	59,40
C 7.0	1,792	$1,26 \cdot 10^{-4}$	69,40
C 8.0	2,354	$1,65 \cdot 10^{-4}$	79,25
C 9.0	2,997	$2,10 \cdot 10^{-4}$	89,30
C10.0	3,720	$2,61 \cdot 10^{-4}$	99,40

2.2.5 Meßwerterfassung

Die Messung des Scherwinkels erfolgt über ein elektrooptisches Aufnehmersystem und ist schematisch in Abb.12 dargestellt.

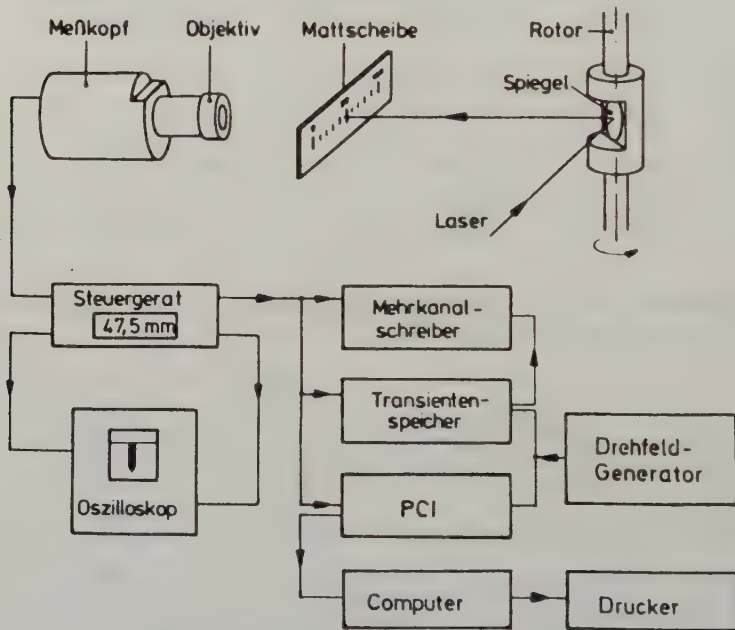


Abb.12: Elektrooptisches Winkelaufnehmersystem.

Als Lichtquelle dient ein Helium-Neon Laser mit eingebauter Fokussierungseinrichtung. Die Leistung dieses Lasers beträgt 3 mW, der Durchmesser 0,9 mm, die Strahlendivergenz 1,6 mrad, die Wellenlänge 632,8 nm. Durch die angeschraubte Fokussierungseinrichtung kann die Divergenz des erzeugten Lichtstrahls um den Faktor 10 verkleinert werden. Der Laser ist auf einem Videostativ befestigt und läßt sich zur Justierung in der Höhe verstellen und in jede Position mit großer Genauigkeit schwenken.

Das elektrooptische Aufnehmersystem (Digitaldimensionsmesser DDM 1001 D Fa. Zimmer OHG) besteht aus einem Objektiv, dem Meßkopf und einem Steuergerät.

Der Laserstrahl trifft auf den Spiegel und wird auf die Mattscheibe

reflektiert. Das Objektiv, mit einem Meßbereich $D = 100 \text{ mm}$ und einer Meßbreite $B = 106,7 \text{ } \mu\text{m}$, projiziert ein Bild des Laserpunktes auf die Fotokathode des Meßkopfes. Die Fotokathode ist in 1000 gleichgroße Abschnitte unterteilt; das entspricht einer Auflösung von 0,1 %. Die Meßlänge auf der Fotokathode beträgt 15 mm bei einer Meßbreite von $16 \text{ } \mu\text{m}$. Durch die Abbildung des Laserflecks auf der Fotokathode ist ein Teil der Abschnitte belichtet, der andere unbelichtet. Der letzte belichtete Abschnitt, der über 50 % des Maximalsignals liegt, wird als Meßwert registriert. Die belichteten Abschnitte können mit Hilfe des Videosignals am Oszilloscop sichtbar gemacht werden. Dies ermöglicht die Justierung des Meßkopfes für eine maximale Ausleuchtung des Diodenbandes. Wandert der Punkt auf der Mattscheibe, so werden immer neue Abschnitte auf der Fotokathode belichtet, wobei jeweils der letzte belichtete Abschnitt, bei einer Abtastzeit von 1 ms , angezeigt wird. Der Laufweg des Laserpunktes auf der Mattscheibe wird digital in Millimetern am Steuergerät angezeigt. Ein zusätzlicher D/A Wandler liefert für den gesamten Meßbereich der 1000 Dioden ein Analogsignal von 10 Volt .

Welchem Laufwinkel diese 1000 Dioden entsprechen, hängt allein von der Entfernung der Mattscheibe, auf der der Laserpunkt läuft, vom Spiegel ab. Bringt man daher die Einheit Meßkopf-Objektiv-Mattscheibe auf einer Präzisionsschiene verschiebbar an, so können kleine Winkel mit hoher Auflösung oder größere Winkel mit entsprechend geringerer Auflösung gemessen werden, je nach Abstand der Mattscheibe vom Spiegel. Für Kriechmessungen ist die damit erzielbare Genauigkeit für die Winkelauflösung völlig ausreichend, da im Anfangsbereich ein Winkel von $1,5 \text{ Grad}$, bei einem Abstand Spiegel-Mattscheibe von 1924 mm , in Schritten von $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}$, ausgewertet werden kann. Für den weiteren Verlauf der Messung kann, durch Verringerung des Abstandes Spiegel-Mattscheibe auf 180 mm , ein Winkel bis zu 15 Grad mit einer Genauigkeit von $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Grad}$ gemessen werden.

Exakte Kriecherholungsmessungen stellen weitaus höhere Anforderungen an den mechanischen Aufbau des optischen Aufnehmersystems. Um den stationären Zustand während des Kriechexperimentes zu erreichen, müssen zunächst relativ große Winkel gemessen werden, während nach der Entlastung der Probe der Effekt der geringen elastischen Kräfte oft nur in einem kleinen Winkelbereich meßbar ist, der aber im Anfangsbereich der Messung mit derselben hohen Auflösung wie im Kriechexperiment detektiert werden muß. Die Lösung dieses Problems erfolgte mit Hilfe einer zweiten Präzisionsschiene, die orthogonal zur ersten angebracht ist und auf der sich die Einheit Meßkopf-

Objektiv-Mattscheibe parallel zum Spiegel verschieben läßt. Während des Experimentes läßt sich jetzt das optische Aufnehmersystem mit der in

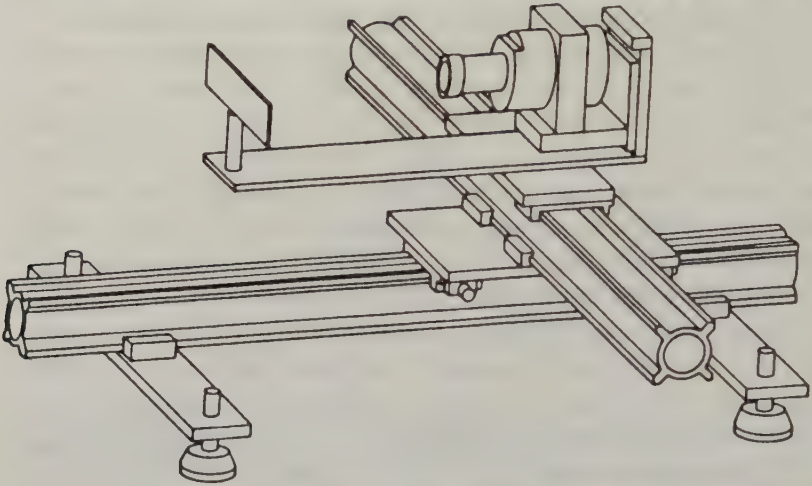


Abb.13a: Schematischer Aufbau des elektromagnetischen Aufnehmersystems.

Abb.13 gezeigten Anordnung bis zu zwölfmal verschieben. Wird in diesem Bereich der stationäre Zustand erreicht, können nach der Entlastung der Probe die Kriecherholungsdaten dann mit derselben hohen Auflösung von $1,5 \cdot 10^{-3}$ Grad erfaßt werden.

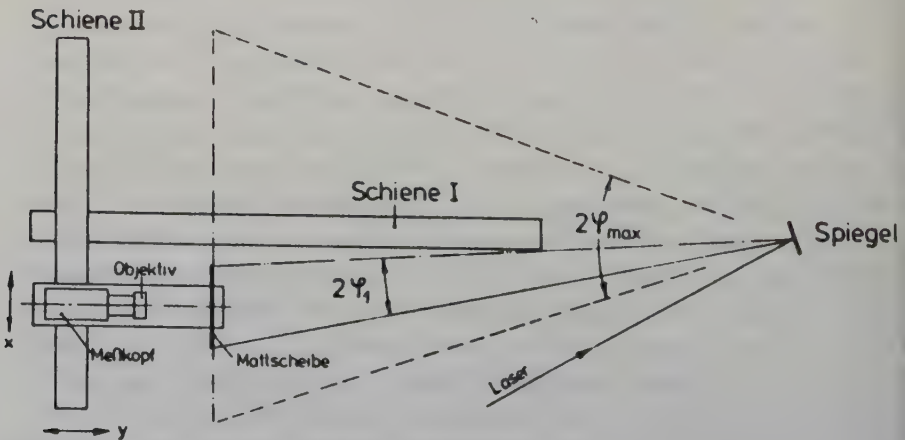


Abb.13b: Illustration der Verschiebемöglichkeiten zur hochauflösenden Meßwerterfassung.

Die Erfassung des Meßsignals von 0-10 V ist auf dreierlei Art möglich, um eine exakte und optimale Aufnahme des gesamten Meßbereiches zu gewährleisten.

Während des gesamten Meßzeitraumes wird das Analogsignal direkt auf einem kompensierbaren Mehrkanalschreiber aufgezeichnet. Die Kompensationsmöglichkeit hat den Vorteil, daß sich der gesamte Meßbereich, der 10 V entspricht, jeweils im 1 V Bereich darstellen läßt. Damit ist es möglich, jeden einzelnen Diodensprung, der einer Spannungsänderung von 10 mV entspricht, auf dem Schreiber gut aufzulösen und auszuwerten, wie es in Abb. 14 an Hand von 2 Meßkurven dargestellt ist.

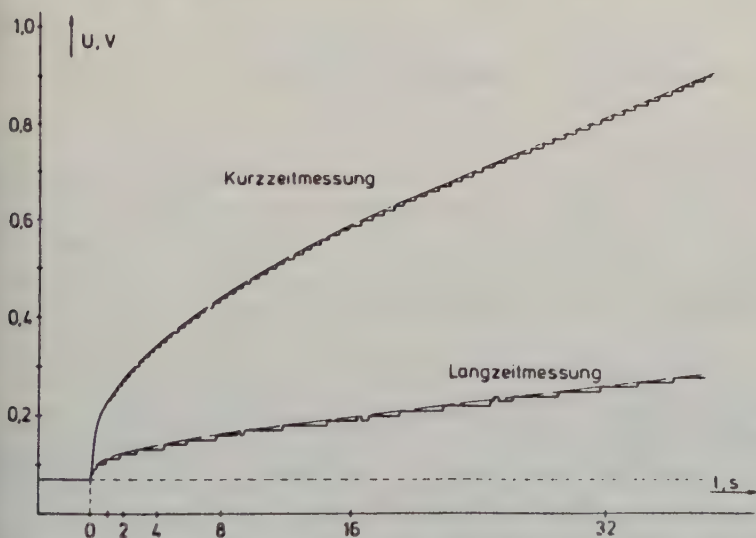


Abb. 14: Spannungsmeßkurven im Anfangsbereich des Kriechexperimentes.

Die großen Variationsmöglichkeiten der Papiervorschubgeschwindigkeiten des Schreibers von 60 cm/min bis zu 1 cm/h erlauben sowohl eine gute Auswertung des Meßsignals im Kurzzeitbereich als auch die Aufzeichnung des Meßsignals während des gesamten Experimentes.

Für die genaue zeitliche Auflösung des Anfangsbereiches der Kriech- bzw. Erholungsmessung bei schnellablaufenden Meßsignalen wird das Analogsignal in einem Transientenrecorder und seit kurzem zusätzlich in einem Computergesteuerten Meßdateninterface "PCI" (Processor Controlled Interface) gespeichert.

Der Transientenrecorder arbeitet bei den durchgeführten Kriechversuchen

mit einer Abtastzeit von 1 ms, um eine hohe zeitliche Auflösung des Meßsignals zu erreichen. Zusätzlich bietet er den wesentlichen Vorteil, daß die Vorgeschichte des Experimentes mitaufgezeichnet wird, wie dies in Abb.15 dargestellt ist.

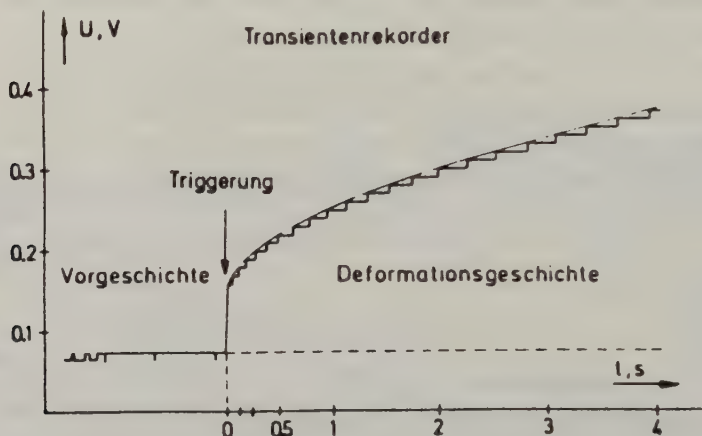


Abb.15: Spannungsmeßkurven des Transientenrecorders.

Dies erlaubt den Beginn der Kriech- bzw. Kriecherholungsmessungen exakt zu definieren und damit die Deformationen auch bei sehr kleinen Zeiten bestimmen zu können. Zudem läßt sich auch auswerten, ob und welche Verzögerungen zwischen Einschalten des Magnetfeldes und damit der Momentaufbringung und dem Beginn des Deformationsprozesses liegen. Die Ausgabe dieser Transientenrecordersignale erfolgt während der Messung auf einem Kanal des Vielkanalschreibers, da durch die variablen Ausgabenzeiten des Transientenrecorders für jeden Meßpunkt die gemessenen Spannungskurven beliebig gespreizt werden können.

Völlig analoge Kurven erhält man, wenn die im PCI gespeicherten digitalen Werte graphisch aufgetragen werden. Dies zeigt Abb.16, in der der Spannungsverlauf im Kurzzeitbereich bei zwei Temperaturen eingezeichnet ist, wie er vom Transientenrecorder aufgezeichnet wurde. Bei der Spannungsmeßkurve bei 110°C sind jetzt zusätzlich die Meßpunkte eingezeichnet, die vom PCI gemessen worden sind. Die Funktionsweise des Interface soll im folgenden kurz erläutert werden.

Das computergesteuerte Meßdateninterface PCI 6380 ist in der Lage, analoge Daten unabhängig vom kontrollierenden Computer zu erfassen und die

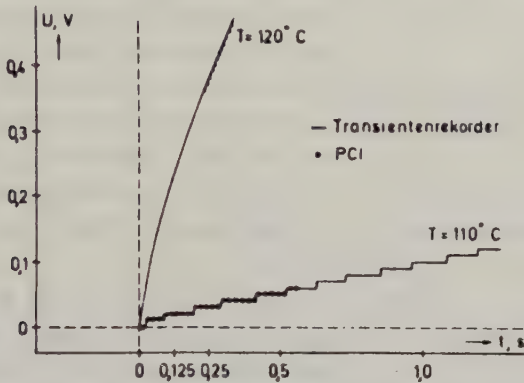


Abb.16: Spannungsverlauf des PCI im Vergleich zum Transientenrekorder

Ergebnisse in einem eigenen RAM-Speicher abzulegen. Die notwendigen Instruktionen, wie Meßbereich, Reihenfolge der Eingänge, Zahl der Abfragezyklen und Pausen zwischen den Zyklen werden vom Steuerrechner einmalig dem System mitgeteilt. Die abgelegten Daten können nach Bedarf vom Computer wieder eingelesen und verarbeitet werden. Der eigene Speicher besitzt eine Kapazität von 4K RAM, das heißt, daß bei einem Platzbedarf von zwei Byte pro Meßpunkt 2048 Spannungswerte erfaßt und aufgenommen werden können. In dieser Funktionsart, "Datenlogger-Betrieb", ist das Interface in der Lage, bis zu acht Kanäle hintereinander zu messen. Für einen Abfragezyklus wird eine Zeitspanne von 16 ms benötigt. Will man im Kurzzeitbereich nur einen Kanal abmessen, kann alle 2 ms ein Meßpunkt abgespeichert werden. Um besonders bei sehr schnellen Meßsignalen den Zeitpunkt $t=0$ der Messung genau zu erhalten, zeichnet das PCI neben dem Meßkanal zusätzlich einen zweiten Kanal auf, in dem nur das Triggersignal verfolgt wird. Damit ist es möglich, den Anstieg der Triggerspannung und somit den Meßbeginn fehlerfrei zu bestimmen.

Die Triggerrung der beiden Meßgeräte für den Kurzzeitbereich erfolgt extern über ein Triggerspannungssignal, das im selben Augenblick erzeugt wird, in dem durch Umlegen eines Kippschalters am Drehfeldgenerator ein Relais zum Anlegen des Motorstroms geschlossen und damit das Experiment gestartet wird. Die Triggerrung des PCI erfordert ein von 0 auf 5 V anstei-

gendes Signal, der Transientenrecorder wird mit einem von 5 auf 0 V fallenden Spannungssignal aktiviert. Diese beim Anschalten des Drehstrom-

Asynchronmotors erzeugten Spannungssignale wurden zusammen mit dem einsetzenden Motorstrom mit einem Speicheroscilloscop gemessen und in Abb. 17 dargestellt. Die Zeitverzögerung von ca. 20 ms zwischen Umlegen des Kippschalters und Einsetzen des Motorstroms ist durch die mechanische Trägheit des Relais bedingt.

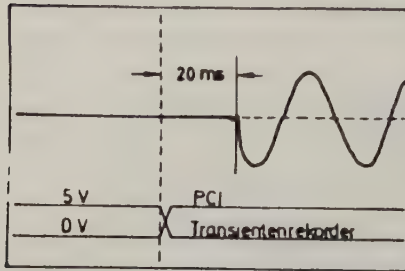


Abb.17: Einschaltvorgang

Mit dem Anschalten des Motorstroms wird das Moment schlagartig auf die Probe übertragen und die Deformation

der Probe setzt zum selben Zeitpunkt ein. Dies läßt sich deutlich an Hand von Abb. 18 überprüfen, in der eine Originalmeßkurve, wie sie bei der Messung vom anionischen Polystyrol bei 120°C erhalten wurde, in extremer

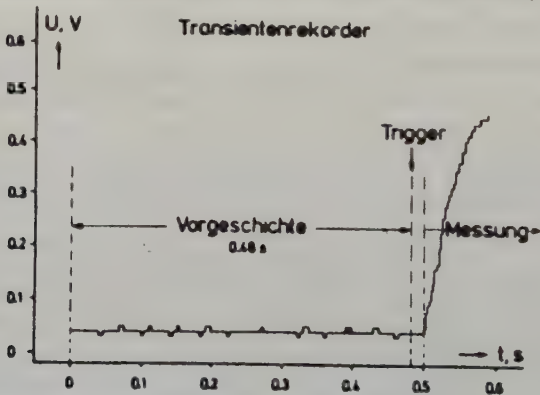


Abb.18: Spannungsmeßkurve des Transientenrecorders.

Zeitauflösung bei Beginn der Messung dargestellt ist. Bei dieser Messung wurde am Transientenrecorder eine Vorgeschichte von 240 Punkten mit einer Abtastzeit von 2 ms pro Punkt eingestellt. Dies entspricht dann einer Gesamtzeit der Vorgeschichte von 480 ms bis das Triggersignal den Transientenrecorder aktiviert hat. Addiert man zu dieser Zeit die zeitliche Verzögerung durch die oben dargestellte mechanische Trägheit des Relais, erreicht man genau die Zeitlage, bei der die Deformation der Probe beginnt. Betrachtet man den Verlauf der aus diesem Signal berechneten Nachgiebig-

keit und deren Lage auf der logarithmischen Zeitachse, erlaubt diese die Annahme, daß auch die volle Amplitude des Moments schlagartig aufgebracht wird. Auftretende Fehler durch Trägheitskräfte beim raschen Anstieg des Moments sind in diesem Zeitbereich vernachlässigbar, da die Beschleunigungen noch zu gering sind. Durch diese Möglichkeit, das Moment instantan aufzubringen und die Deformation im Kurzzeitbereich exakt zu erfassen, ergibt sich eine beträchtliche Erweiterung des experimentellen Fensters, das zur Bestimmung der Kriechnachgiebigkeit zur Verfügung steht.

2.2.6 Thermostierung

Die stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Nachgiebigkeitsfunktion stellt hohe Anforderungen sowohl an die Temperaturverteilung in der Probe als auch an die zeitliche Temperaturkonstanz. Meßtemperaturen müssen sich mit einer Genauigkeit, die unterhalb eines zehntel Grades liegt, exakt und reproduzierbar einstellen lassen. Zudem soll die Thermostierung es ermöglichen, Messungen unter normaler Atmosphäre, unter Inertgas oder im Vakuum durchzuführen. Unerläßlich erscheint es auch, die Probe während des Einbaus und der Messung beobachten zu können und damit den Geometriefaktor in situ bestimmen zu können. Zudem dürfen durch die Thermostierung auf den reibungsfrei gelagerten Rotor keine parasitären Momente übertragen werden. Diese Überlegungen führten zur Entwicklung und dem Bau einer Strahlungsheizung, die im folgendem näher ausgeführt wird.

Thermostiereinheit

Das Prinzip dieser Thermostierung ist die gleichmäßige Erwärmung der oberen und unteren Torsionsplatte mit Hilfe von Strahlungsenergie. Die Temperatur in der Probe selbst stellt sich durch Wärmeleitung ein.

Dieses Prinzip findet bei der Auslegung von zwei Thermostiereinheiten Anwendung, von denen die eine für Messungen im Schmelzgebiet der Polymere im Nachgiebigkeitsbereich von 10^{-6} - 10^{-1} Pa $^{-1}$, die andere für Messungen im Glas-Kautschuk Übergang eingesetzt wird. Beide Thermostiereinheiten unterscheiden sich dabei hauptsächlich in der geometrischen Anordnung der Strahlungsflächen und der damit verbundenen jeweiligen optimalen Wärmeübertragungseigenschaften.

Bei der Thermostiereinheit für die Messungen im Schmelzgebiet, bei der Proben- und damit Plattendurchmesser von 12 mm, 20 mm und 40 mm eingesetzt werden, sind die Strahlungsflächen geometrisch so angeordnet, daß die Platten die maximale Strahlung empfangen können. Um die Übertragungseigenschaften zu optimieren, sind die V2-A Platten auf ihrer Oberseite mit einer Kupferscheibe hartverlötet, die zusätzlich für eine homogene Temperaturverteilung über dem Plattendurchmesser sorgen. Der Aufbau der gesamten Thermostiereinheit ist in Abb.19 im Schnitt dargestellt.

Die Wärmestrahlung wird von einem oberen und einem unteren Heizkörper erzeugt. Beide Heizkörper werden elektrisch beheizt und sind identisch aufgebaut. Sie bestehen aus dem inneren Heizelement und dem Außenmantel. Das innere Heizelement, ein Aluminiumdrehteil ist mit eingestochenen Nuten versehen, in denen ein koaxialer Mantelheizleiter verlegt ist. Die eigent-

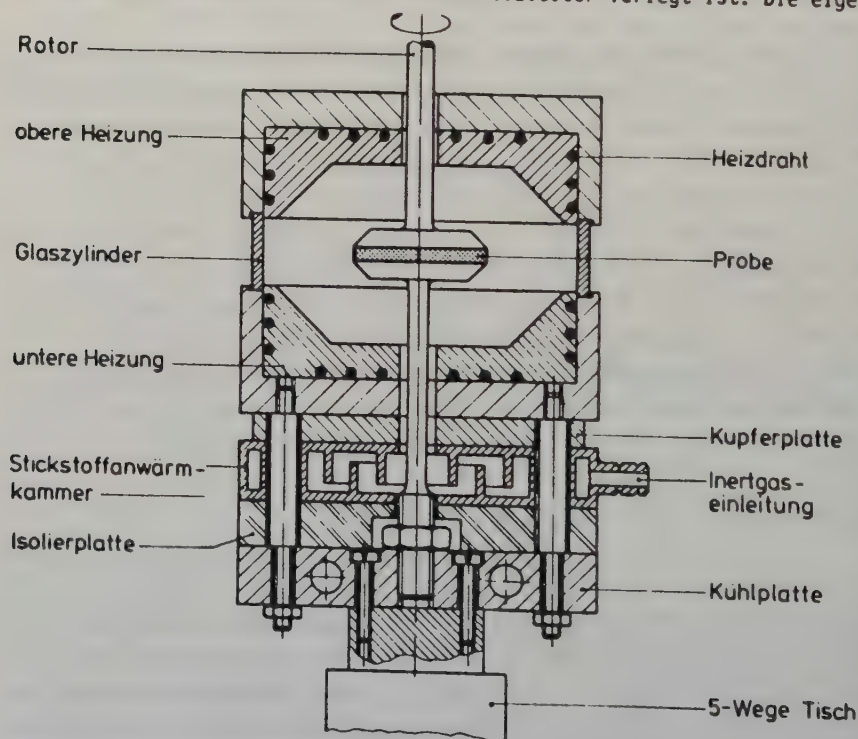


Abb.19: Schnittdarstellung der Thermostiereinheit für Nachgiebigkeitsbereich von 10^{-6} - 10^{-1} Pa⁻¹

liche Heizader aus Nickel-Chrom 8020 ist in einem hochtemperaturfesten,

kompakten keramischen Pulver aus Magnesiumoxid eingebettet. Dieses Material isoliert gegenüber dem metallischen Abschirmmantel. Da Magnesiumoxid stark hygroskopisch ist, müssen die Anschlüsse sehr sorgfältig hergestellt werden, da bereits kleinste Feuchtigkeitsmengen den Isolationswiderstand beträchtlich verringern. Die freien Enden der Heizleiter sind daher mit Thermokitt abgedeckt und direkt an eine Bananenbuchse angeschlossen. Die Buchsen sind über Winkelstücke mit dem Außenmantel, der ebenfalls aus Aluminium gefertigt ist, verbunden. Der in eingestochene Nuten verlegte Heizdraht verläuft in der Stirnfläche des inneren Heizkörpers in drei spiralförmigen, in der Mantelfläche in drei wendelförmigen Windungen. Um die Wärmeabstrahlung der Heizelemente zu verbessern, sind die Innenseiten der Heizkörper mit einem temperaturfesten, schwarzen Speziallack beschichtet. Nach der Beschichtung wurden die Heizelemente in einem Wärmeofen bei 180°C einen Tag lang ausgehärtet, um eine Kontamination der Probe bei höheren Meßtemperaturen durch eine eventuelle Abgabe von Lösungsmittelresten zu vermeiden.

Auf dem 5-Wege Tisch ist eine Kühlplatte aus Aluminium verschraubt. Sie ist mit Kühlbohrungen versehen und trägt die Anschlüsse für die Zu- und Abführung des Kühlwassers.

Die Stickstoffanwärmkammer ist über eine 10 mm starke Pertinaxplatte gegen die Kühlplatte isoliert. Eine Kupferscheibe sorgt für den guten Wärmekontakt zwischen der Vorwärmkammer und der unteren Heizung. Die labyrinthförmige Ausführung des Innenraumes der Kammer sorgt für eine gleichmäßige Anwärmung des eingeleiteten Stickstoff- oder Inertgases, so daß auf eine externe Thermostierung des Gases verzichtet werden kann. Die Verschraubung der unteren Heizung mit der Kühlplatte erfolgt über vier Stehbolzen. Die untere Torsionsplatte ist über eine Gewindestange M8 mit der Kühlplatte verschraubt und mit Hilfe einer Kontermutter gesichert.

In einer 1 mm tiefen Ringnut der unteren Heizung steht ein Glaszylinder, mit einer Höhe von 20 mm, einem Durchmesser von 75 mm und einer Wandstärke von 2,5 mm. Auf diesem Glaszylinder ist die obere Heizung aufgelegt. Eine Bohrung mit einem Durchmesser von 9 mm in der oberen Heizung erlaubt die Durchführung des Rotors.

Die geeichten NiCr-Ni Thermoelemente, die zur Temperaturregelung und zur Temperaturkontrolle während der Messung dienen, sind in Bohrungen der unteren Torsionsplatte mit Thermokitt befestigt und werden über Nuten am Glaszylinder nach außen geführt.

Durch ausreichendes radiales Spiel in den Ringnuten der Heizkörper und

durch die lose Lagerung der oberen Heizung wird gewährleistet, daß durch die Wärmeausdehnung keine zusätzlichen Spannungen auf den Glaszylinder wirken. Der Glaszylinder dient als Sichtfenster und gestattet eine allseitige Beobachtung der Probe und der Torsionsplatten. Dies bietet den großen Vorteil, die Probe bei der Vorbereitung der Messung exakt zwischen den Torsionsplatten ausrichten und sie auch während der Messung auf Kontamination oder Blasenbildung beobachten zu können. Nahezu unerläßlich erscheint uns die Möglichkeit der allseitigen Beobachtungen der Probe aber für die genaue Bestimmung des Geometriefaktors durch die Bestimmung der Probenabmessungen bei der jeweiligen Meßtemperatur.

Für die Messungen des Glas-Kautschuk Übergangs hat sich der Einsatz einer separaten Thermostiereinheit als notwendig erwiesen, da das maximal verfügbare Drehmoment den Einsatz der kleinsten möglichen Probendurchmesser von 6 mm erfordert, um ein ausreichend hohes Meßsignal zu erhalten. Das bedeutet allerdings, daß nur noch der Torsionsstab selbst zu thermostieren ist und damit in der vorhergehenden Anordnung einerseits nur die Mantelfläche der Torsionsstäbe und damit keine genügend große Anstrahlungsflächen vorhanden sind, zum anderen dadurch auch die Wärmeableitung über den Torsionsstab eine bedeutende Rolle spielt.

Um diese Wärmeableitung zu kompensieren und die zur Wärmeübertragung auf die Meßstäbe zur Verfügung stehenden Strahlungsflächen möglichst groß zu gestalten, wurde eine genügend lange symmetrische Anordnung der Heizelemente längs der Rotationsachse des Meßstabes gewählt, wie sie in Abb. 20 dargestellt ist.

Als Heizelemente dienen zwei identische Kupferzylinder, in deren eingestochenen Nuten wieder die coaxialen Mantelheizleiter verlegt sind. Um einen optimalen Wärmekontakt zwischen Heizleiter und Kupferblock zu erreichen, wurden die Heizleiter hartverlötet. Die Halterung der Heizelemente erfolgt über jeweils zwei Gewindeschrauben an der aus rostfreiem Stahl hergestellten Ummantelung der Heizung. Zur Isolierung ist der Hohlraum zwischen Heizzylinder und Heizungsmantel mit Glasschaum ausgefüllt. Aufgrund der kleineren Abmessungen des Probenraumes und damit auch des Glaszylinders, wurde im Gegensatz zur vorhergehend beschriebenen Thermostiereinheit eine zusätzliche axiale Führung und Sicherung des oberen Heizelementes notwendig. Die Führung erfolgt mit Hilfe von vier parallelen, symmetrisch angeordneten Stehbolzen, die an der unteren Heizung angeschweißt sind und mit vier an der oberen Heizung befestigten Führungsringen. Zwei der oberen Führungsringe sind mit Gewindebohrungen versehen, um die obere

Heizung in jeder beliebigen Höhe mit Schrauben arretieren zu können.

Die gesamte Thermostiereinheit ist mit Hilfe von vier Imbusschrauben über einen am unteren Teil der Heizung angeschweißten Befestigungsring mit der Kühlplatte verbunden.

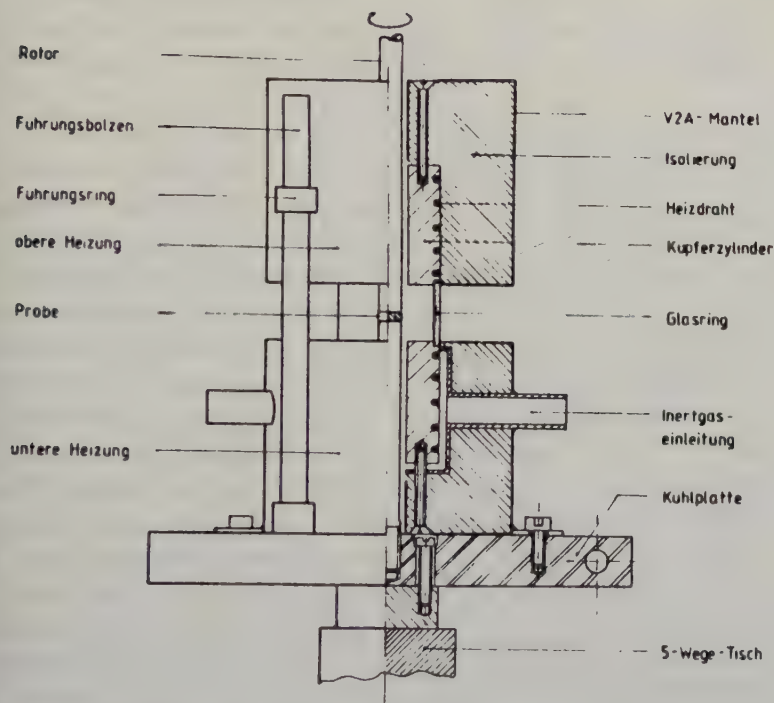


Abb.20: Halbschnitt der Thermostiereinheit für Messungen im Glas-Kautschuk Übergang

Bei dieser Anordnung entfällt auch die Stickstoffanwärmekammer. Die Erwärmung des Stickstoffgases erfolgt in der unteren Heizung an der äußeren Oberfläche des Kupferzylinders. Durch die symmetrische Anordnung der Einlaßstutzen für die Inertgasspülung und die genügende Wegstrecke, die das Inertgas bei der Probenkammer zurücklegen muß, erfolgt eine gleichmäßige Erwärmung des eingeleiteten Inertgases.

Temperaturregelung und Temperaturmessung

An dieser Stelle soll wegen der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Polymeren vor allem im Glas-Kautschuk Übergang zunächst noch einmal auf die Bedeutung einer exakten Temperaturführung und mehr noch auf den experimentellen Aufwand und die nötige Sorgfalt bei der Bestimmung der Temperatur hingewiesen werden, die später als die jeweilige Meßtemperatur definiert wird.

Die ersten Schwierigkeiten beginnen bereits bei der Auswahl und dem Einsatz der Temperaturfühler. Der Vorteil von Platinwiderstandsthermometern hinsichtlich Genauigkeit und Stabilität konnte in unserer Anordnung aus Dimensionsgründen nicht genutzt werden, so daß der Einsatz von Thermoelementen erforderlich wurde. Obwohl sich Eisen-Konstantan Thermoelemente wegen ihrer höheren Empfindlichkeit von $0,05 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ zunächst anbieten, wurde die Paarung NiCr-Ni eingesetzt, die zwar eine geringere Empfindlichkeit von $0,04 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ besitzen, aber hinsichtlich Langzeitstabilität den Eisen-Konstantan Thermoelementen überlegen sind. Die eingesetzten Thermoelemente sind mit Teflon isoliert. Unerläßlich ist als nächster Schritt die Kalibrierung dieser Thermoelemente mit einem Eichstandard, da die Hersteller Toleranzen bei der Fertigung von Thermoelementen um $\pm 3^{\circ}\text{C}$ zulassen, so daß nicht gewährleistet ist, daß bei unterschiedlichen Lieferungen die Beziehung zwischen Thermospannung und Temperatur die gleiche ist. Dies wurde auch in einigen Fällen an unserem Institut festgestellt. Um zumindest die an unserem Institut an verschiedenen Meßapparaturen durchgeführten experimentellen Untersuchungen von Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur untereinander vergleichen zu können, wurde eine Kalibrierstation für Thermokoppel konzipiert und entwickelt, die zusätzlich auch die Kalibrierung von einem Pt-100 zuläßt /16/. Das Kernstück der Kalibrierstation besteht aus einem gut isolierten Kupferzylinder, in dem die Thermoelemente zusammen mit einem Kalibrierstandard versenkt werden können. Als Kalibrierstandard wird ein Satz von sechs geeichten Quecksilberthermometern verwendet, die einen Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 300°C überdecken. Weiterhin wird die Güte genauer Temperaturmessungen von der Qualität der Vergleichsstelle bestimmt. Unseren Erfahrungen nach hat sich ein Dewargefaß mit Eiswasser als beste Vergleichsstelle bewährt, wenn gewisse Bedingungen, wie z.B. Einsatz von destilliertem Wasser und homogene Verteilung des Eisbreies, eingehalten werden. Da eine Änderung der Temperatur von einem Zehntel Grad nur einer Änderung von 4 Mikrovolt in der

Meßspannung nach sich zieht, sollte eine Überprüfung der Nullpunktsabweichung des Spannungsmeßgerätes vor und bei längerer Meßdauer auch während den Experiments, sowie die Überprüfung von eventuellen Kontaktspannungen, wie sie unter anderem bei einigen Meßstellenumschaltern auftreten können, als selbstverständlich angesehen werden. Weiterhin ist darauf zu achten, daß bei jeder Auftrennung des Thermoelementkreises, sei es beim Eingang in das Meßgerät als auch bei Verwendung von Ausgleichsleitungen, die beiden Übergangsstellen keine Temperaturdifferenz zueinander besitzen, was ansonsten zu erheblichen Fälschungen der Thermospannungen führen kann. Bei der Verwendung von Ausgleichsleitungen ist zu dem darauf zu achten, daß die Ausgleichsleitungen nur in einem Temperaturbereich von 0°C bis 200°C die gleichen Thermospannungen wie das Thermoelement besitzen. Aus diesem Grund wird auch bei der später beschriebenen Temperatureichung auf Ausgleichsleitungen und Meßstellenumschalter verzichtet und die einzelnen Thermoelementenpaare einzeln dem Vielkanalschreiber direkt zugeführt. Ebenso werden die angegebenen Meßtemperaturen nicht von der Reglertemperatur definiert, sondern über ein separates Thermoelementenpaar gemessen.

Zur Bestimmung der exakten Probestemperatur wird vor jeder Messung eine Temperatureichung durchgeführt, da während der Messung weder in der Probe noch in der oberen Torsionsplatte ein Thermoelement verweilen kann. Bei der Temperatureichung wird die obere Torsionsplatte bzw. der Torsionsstab durch eine identische Eichplatte bzw. Eichstab ersetzt, der Bohrungen für die Aufnahme von Thermoelementen besitzt. Die Befestigung der Thermoelemente in den Bohrungen erfolgt mit Thermokitt. Die Anordnung der Thermoelemente für die Messung der Temperaturverteilung in der Probe und in den beiden Torsionsplatten ist in Abb.21 auf der linken Seite für einen Proben- und Plattendurchmesser von 40 mm dargestellt. Für die Platten mit

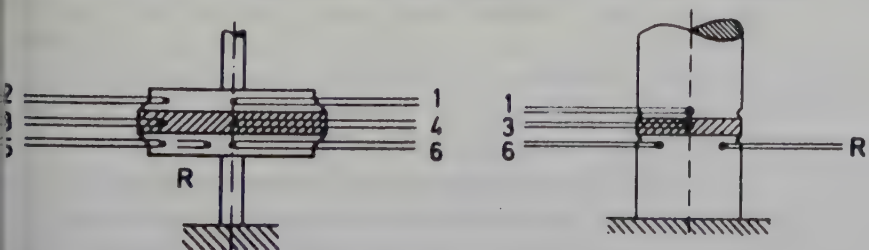


Abb.21: Anordnung der Thermoelemente in den Torsionsplatten und in der Probe.

einem kleineren Durchmesser von 20 mm und 10 mm entfallen die Thermokoppel 2 und 5 ebenso wie bei der Eichung mit Proben von 6 mm Durchmesser, wie es auf der rechten Seite von Abb. 21 dargestellt ist. Das Thermoelement R führt direkt zum Regler und benötigt keine externe Vergleichsstelle, da dieser mit einer eingebauten Vergleichsstelle ausgerüstet ist. Die Thermoelemente 1-6 werden über eine Vergleichsstelle mit Eiswasser einem Vielkanalschreiber zugeführt, der vor jeder Temperatureichung mit einer Präzisionsgleichspannungsquelle kalibriert wird.

Bei den Temperatureichungen hat sich gezeigt, daß die Temperatur der oberen Torsionsplatte ungefähr ein bis zwei Grad über der jeweiligen Temperatur der unteren Torsionsplatte liegt, wenn die beiden identischen Heizelemente von einem Gleichspannungsnetzgerät mit gleicher Heizleistung beschickt werden. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß sowohl die untere Torsionsplatte über eine Gewindestange, als auch das untere Heizelement mit der Kühlplatte verbunden ist und zudem noch mit der Stickstoffanwärmkammer in Kontakt steht. Daher treten hier unvermeidbare Verluste durch Wärmeableitung auf, die im oberen Teil der Thermostiereinheit nicht in Erscheinung treten. Die zusätzlich auftretende Konvektion des Inertgas wird ebenfalls zu der beobachteten Temperaturdifferenz beitragen. Unglücklicherweise ist die auftretende Temperaturdifferenz natürlich noch abhängig von der jeweiligen Meßtemperatur, so daß eine einfache Umdimensionierung des oberen Heizdrahtes nicht zur Lösung des Problems beiträgt, sondern die Leistungsaufnahme des oberen Heizelementes in Abhängigkeit von der Meßtemperatur gedrosselt werden muß.

Anfänglich geschah dies durch einen verstellbaren Lastwiderstand, der in Reihe zum oberen Heizelement geschaltet und über den die überschüssige Leistung verbraucht wurde, da die beiden identischen Heizelemente von einer programmierbaren Gleichspannungsquelle gespeist wurden. Durch die Temperaturänderung dieses Vorschaltwiderstands bei Belastung und die damit bedingte Zeitdauer bis zum Einstellen des stationären Zustandes wurde diese Lösung wieder aufgegeben. Nunmehr werden beide Heizelemente mit eigenen programmierbaren Gleichspannungsnetzgeräten versorgt. Der schematische Aufbau des Thermostierkreises ist in Abb. 22 dargestellt.

Der Digitalregler liefert am Ausgang einen Strom von max. 20 mA. Dieser Regelstrom muß zur Programmierung des bis dahin vorhandenen Netzgerätes I, ein Leistungsteil, welches das untere Heizelement speist, in ein Spannungssignal umgewandelt und verstärkt werden. Dies geschieht in einem Strom-

Spannungskonverter mit nachgeschaltetem Verstärker. Dadurch wird das Stromsignal von 0-20 mA in ein Spannungssignal von 0-50 V umgewandelt, das zur Steuerung des Leistungsteils erforderlich ist. Das zweite Leistungsteil, das das obere Heizelement versorgt, ist so aufgebaut, daß der Ausgangsstrom des Reglers direkt zur Steuerung herangezogen werden kann. Die Ausgangsspannung U des Leistungsteils II ergibt sich aus dem Strom I am Eingang des Netzgerätes, der vom Regler geliefert wird und einem Programmierwiderstand R . Über diesen Widerstand R läßt sich daher die vom Reglerstrom I hervorgerufene Ausgangsspannung des Leistungsteils und damit die Leistungsaufnahme des oberen Heizelements extern variieren. Durch

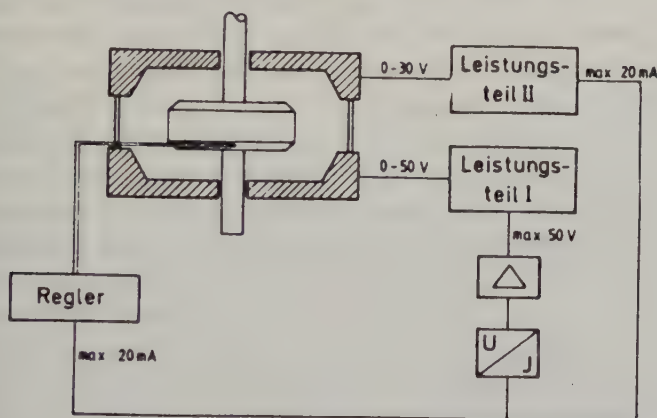


Abb.22: Schematischer Aufbau des Thermostierkreises.

geeigneten Aufbau des Programmierwiderstandes über eine Widerstandsdekade für die Grobeinstellung und ein Potentiometer für die Feineinstellung läßt sich eine hohe Auflösung der programmierbaren Ausgangsleistung erzielen. Durch die genaue Abstimmung der Heizleistung an der oberen Platte wird das Ziel erreicht, in den beiden Torsionsplatten exakt dieselbe Temperatur einzustellen.

Der experimentelle Aufwand in verschiedenen Nachgiebigkeitsbereichen, zwei unterschiedliche Thermostiereinheiten einzusetzen, liefert uns die Sicherheit, den Gradienten in der Probe kleiner als $0,1^{\circ}\text{K}$ zu halten und eine Temperaturkonstanz über einen langen Zeitraum, die ebenfalls besser als $0,1^{\circ}\text{K}$ ist, zu erreichen.

Inertgasspülung

Um eine Schädigung der Kunststoffprobe durch den Luftsauerstoff zu verhindern, wird die Thermostierkammer mit hochreinem Stickstoff (Fa. Linde) gespült. Der Stickstoff wird einer Stahlflasche über einem Flaschendruckminderer mit einem Vordruckmanometer von 0-300 bar und einen Hinterdruckmanometer von 0-15 bar entnommen. Da der Stickstoff nicht zur Thermostierung benötigt wird, kommt man mit relativ geringen Gasmengen von ca. 4 l/h aus. Trotz dieses geringen Durchsatzes wirkt das Inertgas als Wärmeübertragungsmedium, so daß es sich als erforderlich erwiesen hat, den Gasdurchsatz genau und reproduzierbar einstellen zu können, um einer Temperaturänderung durch einen unterschiedlichen Gasdurchsatz vorzubeugen. Daher wurde kurz vor der Inertgaseinleitung in die Thermostierkammer ein zusätzlicher Durchflußmesser mit Regelventil eingesetzt. Der Durchflußmesser enthält ein Steigröhrchen aus Kunststoff, an welchem an der Außenseite eine Skala angebracht ist. In dieses Röhrchen wurde ein kleiner Kunststoffzylinder eingesetzt, der so dimensioniert wurde, daß sich der Gasdurchsatz auch bei diesen kleinen Gasmengen immer reproduzierbar einstellen läßt.

3. Durchführung der Experimente

3.1 Versuchsablauf

Jeder Messung geht zunächst eine Temperatureichung voraus, um die Meßtemperatur exakt definieren zu können, wie dies in Kap. 2.2.7 ausgeführt wurde. Bei der weiteren Vorbereitung der Messung wird dann zunächst auf die genaue Bestimmung des Haltepunktes Wert gelegt, um vor allem bei Kriecherholungsmessung jegliches Störmoment auszuschalten. Dem schließt sich die sehr zeitaufwendige Justierung des optischen Aufnehmersystems an.

Vorbereitung der Messung

Um den Einfluß des rücktreibenden Momentes möglichst auszuschalten, sollen die Kriecherholungsmessungen in der Gegend des Haltepunktes durchgeführt werden. Für die Bestimmung des Haltepunktes läßt man den Rotor frei schweben und richtet den Laserstrahl horizontal auf den Spiegel. Anhand des reflektierten Lichtpunktes erkennt man, daß der Rotor Schwingungen um eine Ruhelage ausführt. Gelingt es, die Umkehrpunkte des reflektierten Laserstrahles auf die Mattscheibe des elektrooptischen Aufnehmersystems zu bekommen, so kann der Haltepunkt exakt bestimmt werden. Mit Hilfe der unteren Torsionsplatte wird der Rotor genau dann abgebremst und arretiert, wenn der Laserpunkt die Ruhelage passiert. Ist der Haltepunkt bestimmt, müssen als nächster Schritt zu späteren genauen Winkelauswertungen die optischen Schienen und das elektrooptische System ausgerichtet werden. Hierzu wird die Schiene I so justiert, daß eine koaxiale Verschiebung der Schiene II zum reflektierten Laserstrahl keine Positionsänderung des Lichtpunktes auf der Mattscheibe bewirkt und das Videosignal am Oszilloskop in voller Höhe sichtbar ist. Damit der Laserstrahl genau auf die Quantisierebene des Meßkopfes abgebildet wird, läßt sich der elektrooptische Aufnehmer über einen Schiebetisch vertikal einstellen. Anschließend erfolgt die horizontale Justierung der Schienen mit Hilfe der verstellbaren Füße. Die Schienen sind dann richtig justiert, wenn durch eine Parallelverschiebung der Einheit Mattscheibe-Objektiv-Meßkopf auf der Schiene II, das Videosignal über den gesamten Winkelbereich in voller Höhe am Oszilloskop sichtbar ist.

Nun wird das Ausgangssignal des induktiven Wegaufnehmers auf einen Kanal des Mehrkanalschreibers gelegt und die kompensierte Spannung bei freischwebendem Rotor, aufgezeichnet. Dies ist erforderlich, um nach dem Probeneinbau und den damit erforderlichen Manipulationen den Rotor zur Messung wieder exakt in seine ursprüngliche Position bringen zu können.

Probeneinbau

Mit Hilfe des 5-Wege Tisches wird die untere Torsionsplatte parallel zur oberen Torsionsplatte justiert und zentrisch ausgerichtet. Die Planparallelität läßt sich über den Lichtspalt einstellen und mit dem Kathetome-

ter überprüfen, indem der Plattenabstand an verschiedenen Stellen gemessen wird. Im Anschluß daran werden die Konusscheibe und der Zentrierkegel eingestellt. Dadurch wird erreicht, daß beim Hochfahren der unteren Torsionsplatte der Rotor in einem Konus zentriert wird und der erforderliche Gegendruck für das Zusammenfahren und das Fixieren der aufgeschmolzenen Probe zwischen den Platten aufgebracht werden kann. Die auf den jeweiligen Plattendurchmesser abgestimmten Proben werden sodann dem Exsikkator entnommen und die Stirnflächen auf einem Schleifpapier (Körnung 1200) abgezogen. Vor dem Einbau werden die Probenabmessungen mit Hilfe einer Mikrometerschraube auf 1/100 mm genau abgemessen und das Probengewicht mit Hilfe einer Analysenwaage auf 10^{-5} g genau bestimmt. Die Probe wird mittels einer Pinzette auf die untere Torsionsplatte aufgelegt. Die Probe und die Platten wurden vorher mit Ethanol gereinigt und möglichst staubfrei gehalten. Ist die Probe zentrisch auf der unteren Torsionsplatte ausgerichtet, so wird diese mit der Höhenpositionierung des 5-Wege Tisches gegen die obere Platte gefahren bis der Luftspalt zwischen Probe und oberer Platte etwa 0,5 bis 1 mm beträgt. Ab diesem Zeitpunkt befindet sich die Probe dann unter Stickstoffatmosphäre. Zunächst wird die Probenkammer ca. 20 min. mit Stickstoff durchspült. Danach beginnt der Anschmelzvorgang. Dazu wird die Probe auf eine Temperatur aufgeheizt, bei der die Viskosität der Probe es gestattet, diese zwischen den Platten zu fixieren und sie zu der gewünschten zylindrischen Gestalt zu formen. Diese sogenannte Anschmelztemperatur variiert bei den in dieser Arbeit untersuchten Kunststoffen von 200 °C bei Polycarbonat, über 180 °C, bei den Vakuumproben von PS N 7000 und dem anionischen Polystyrol bis hinunter zu 170 °C für Proben aus PS N 7000 bei der üblichen Probenherstellung. Bei dieser Temperatur wird die Probe 15 Minuten gehalten. Im Anschluß daran erfolgt durch Hochfahren der unteren Torsionsplatte das Anschmelzen der Probe an der oberen Platte und damit die Fixierung der Probe zwischen den beiden Platten. Mit Hilfe des Kathetometers wird dann kontrolliert, ob die beiden Torsionsplatten vollständig benetzt sind.

Nach dem Zusammenfahren wird dann die Höhenposition des Rotors auf die Höhe des freischwebenden Zustandes eingestellt. Die zylindrische Form der Probe zwischen den Torsionsplatten erhält man durch Variation des Hilfsspulenstroms. Durch Erhöhung des Spulenstroms wird der Rotor nach oben gezogen und die Probe schnürt sich ein, eine Erniedrigung des Spulenstroms bewirkt ein Absinken des Rotors und damit ein Ausbeulen der Probe. Steht die Probe zylindrisch zwischen den Platten, wird der ursprüngliche Hilfs-

spulenstrom wieder eingestellt. Nach der Fixierung der Probe wird die Temperatur noch 15 Minuten auf der Schmelztemperatur gehalten. In dieser Zeit können die in der Probe entstandenen Spannungen noch relaxieren. Hat der Rotor eine konstante Position eingenommen, wird entweder auf die Meßtemperatur abgekühlt bzw. aufgeheizt, sofern nicht bei der Anschmelztemperatur gemessen wird. Nach Erreichen der Meßtemperatur wird bei Messungen im Glas-Kautschuk Übergang 1 Stunde, bei sonstigen Messungen eine halbe Stunde bis zum Beginn des Experiments gewartet, um völlige Temperaturkonstanz im Probenraum und in der Probe zu gewährleisten.

Bestimmung der Probendimensionen

Da der Geometriefaktor einer kreisförmigen zylindrischen Scheibe proportional der vierten Potenz des Radius des Zylinders ist, dieser während der Messung aber schwer zu bestimmen ist, erhält man den Geometriefaktor weit genauer, wenn man die Masse der Probe, ihre Dichte ρ und den Abstand d der beiden Torsionsplatten benutzt. Damit ergibt sich der sogenannte Probenkoeffizient zu

$$g = \frac{m^2}{2 \cdot \pi \cdot \rho^2 \cdot d^3} \quad (3.1)$$

Weiterhin erfolgt durch die Anwendung dieser Formel für den Probenkoeffizienten eine teilweise Korrektur für den Fall eines leichten Ausbeulens oder Einschnürens der Probenränder. Da oberhalb einer Probendicke von 2 mm ein Einschnüren selten zu vermeiden ist, wird dadurch auch die obere Grenze der eingesetzten Probenhöhe festgelegt. Die unterste Grenze der Probendicke beträgt 1 mm und ist durch die Unsicherheit in der Dickenmessung begründet. Wendet man daher Gleichung (3.1) zur Auswertung von Kriech- oder Kriecherholungsmessungen an, muß jetzt auf die genaue Messung des Plattenabstandes d besondere Sorgfalt gelegt werden.

Hierfür stehen zwei Methoden zur Verfügung, zum einen durch Fotografieren der Probe und Ausmessen der Dicke in der Projektion des Bildes auf eine Wand, zum anderen die direkte Messung der Dicke mit Hilfe eines Kathetometers.

Beim Fotografieren ist eine Nahaufnahme zu wählen, dies kann mit Zwi-

schenringen oder mit einem Balgengerät erfolgen. Für die genaue Auswertung des Dias ist noch ein Referenzmaßstab, z.B. Endmaße oder ein geeichter Maßstab, mit derselben Objektiveinstellung zu fotografieren. Da die Tiefenschärfe der Aufnahme gering ist, sind die Ränder der Probe stark verzerrt und unscharf. Zur genauen Auswertung sind daher mehrere Aufnahmen aus verschiedenen Positionen nötig. Die Genauigkeit, mit der damit die Dicke bestimmt werden kann, liegt etwa bei $\pm 0,02$ mm.

Eine wesentlich genauere Methode zur Bestimmung der Probendicke liefert der Einsatz eines Kathetometers, mit dem auch während der Messung die Probe beobachtet werden kann. Das Kathetometer besitzt als optische Elemente ein Okular mit Fadenkreuz und eine Linse, die hintereinander auf einem Schiebetisch montiert sind. Dieser ist auf einem Stativ befestigt und ermöglicht über eine Mikrometerschraube eine genaue vertikale Bewegung und Einstellung der Optik. Für die Bestimmung der Probendicke wird das Fadenkreuz mit der Unterkante der Probe zur Deckung gebracht und die Stellung der Mikrometerschraube notiert. Anschließend wird das Fadenkreuz mit der Oberkante der Probe zur Übereinstimmung gebracht und der Wert an der Mikrometerschraube abgelesen. Aus der Differenz beider Werte ergibt sich die Dicke. Mit diesem einfachen Kathetometer läßt sich die Probendicke mit einer Genauigkeit kleiner als ± 10 μ m bestimmen. Damit ist es nun möglich, die Probendicke vor und während der Messung zu bestimmen und die Dicke an verschiedenen Positionen zu überprüfen.

Eine zusätzliche Kontrolle für die Konstanz der Probendicke während der gesamten Messung liefert die Aufzeichnung des Wegaufnehmersignals mit dem Vielkanalschreiber.

3.2 Versuchsauswertung

Die Kriech- und Kriecherholungsnachgiebigkeiten werden nach der Formel

$$J(t) = \frac{g}{M} \varphi(t) \quad (3.2)$$

g	Probenkoeffizient	m ³
M	Moment	Nm
$\varphi(t)$	zeitabhängiger Scher- winkel	rad

ausgewertet.

Die Werte des angelegten Moments M werden aus den Eich Tabellen entnommen, die bei der Momenteichung erstellt wurden, wodurch jeder eingestellten Stromamplitude ein definiertes Moment zugeordnet werden kann. Der Probenkoeffizient wird nach Gleichung (3.1) berechnet.

Bei konstanter Masse der Probe und genauer Kenntnis der Probendicke, die vor bzw. während der Messung bestimmt werden, benötigt man zur Berechnung des Geometriefaktors noch die Dichte ρ der Probe bei den jeweiligen Meßtemperaturen. Die Dichte wird aus dilatometrischen Messungen bestimmt, die an unserem Institut durchgeführt wurden [17].

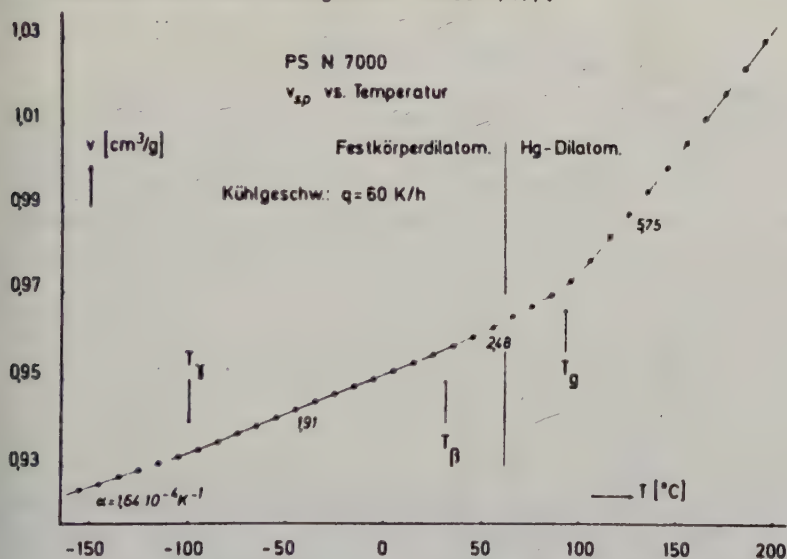


Abb. 23 Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Temperatur

Abb.23 zeigt beispielhaft den Verlauf des spezifischen Volumens mit der Temperatur von PS N 7000. Der Absolutwert der Dichte als Bezugspunkt wurde mit einem Pyknometer im thermodynamischen Gleichgewicht bei 110°C mit $\rho = 1,0176 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ gemessen.

Die Auswertung des Torsionswinkels $\varphi(t)$ erfolgt an Hand der Spannungswegkurven, die von dem elektrooptischen Aufnehmersystem erhalten werden und zunächst direkt in den Laufweg des Laserflecks auf der Mattscheibe umgewandelt werden. Da der Torsionswinkel in der gewählten Anordnung des elektrooptischen Systems aber über den Tangens berechnet werden muß, müssen verschiedene trigonometrische Daten bekannt sein. Zur Bestimmung dieser Daten sind exakte und damit zeitaufwendige Justierarbeiten

kathete erfolgt über die Größen a_i , die den Abstand des Nullpunkts der Mattscheibe von einer festen Bezugskante, die linke Endkante der Schiene II, definieren und den Größen A_i , die den Abstand des Laserlichtpunkts vom Nullpunkt der Scheibe definieren. Für die exakte Berechnung des Torsionswinkels legt man den Startpunkt des Experiments zum Zeitpunkt t durch einen Winkelwert φ_0 fest, der sich nach Gleichung (3.3) berechnen läßt.

$$\varphi_0 = (\arctan S_0/L)/2 \quad (3.3)$$

mit

$$S_0 = N_p - a_0 - A_0 \quad (3.4)$$

Dabei ist A_0 die Position des Laserpunktes auf der Mattscheibe bei Beginn des Experiments. Zum Zeitpunkt $t = t_m$ (Messung) nach Beginn der Messung registriert man den Laserlichtpunkt auf der Mattscheibe bei A_m , die sich in einer Entfernung a_m von der Bezugskante befindet. Somit ist der Lichtpunkt vom Punkt des senkrechten Einfalls die Strecke S_m entfernt, mit

$$S_m = \begin{cases} N_p - a_m - A_m & a_m + A_m < N_p \\ A_m + a_m - N_p & a_m + A_m > N_p \end{cases} \quad (3.5)$$

Mit dieser Strecke ergibt sich ein Winkel

$$\varphi_m = (\arctan S_m/L)/2 \quad (3.6)$$

und der Scherwinkel $\varphi(t_m)$ entsprechend zu

$$\varphi(t_m) = \begin{cases} \varphi_0 - \varphi_m & a_m + A_m < N_p \\ \varphi_0 + \varphi_m & a_m + A_m > N_p \end{cases} \quad (3.7)$$

Im Computer wird der zu logarithmisch äquidistanten Zeiten eingegebene Laufweg nach diesen Formeln zunächst als Scherwinkel im Gradmaß berechnet, ins Bogenmaß umgewandelt und anschließend durch Multiplikation mit dem Probenkoeffizienten und durch Division durch das angelegte Moment in die zeitabhängige Schernachgiebigkeit $J(t)$ umgerechnet.

4. Molekulare Charakterisierung

Das Verständnis der Zusammenhänge zwischen dem viskoelastischen Deformationsverhalten von Polymeren im Glas-Kautschuk Übergang oder den rheologischen Daten im Schmelzgebiet und ihrem molekularen Aufbau erfordert eine möglichst umfangreiche Charakterisierung der Polymerstruktur. Polymermoleküle unterscheiden sich neben der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung ihrer Hauptkette und Seitengruppen und damit in ihren intermolekularen Kräften durch Taktizität und Verzweigungsgrad. Die weitaus häufigsten Strukturparameter, die vor allem auf das viskoelastische Deformationsverhalten Einfluß haben, sind allerdings das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung. Je nach Art der Polyreaktion, Reaktionsbedingungen und Nebenreaktionen erhält man selbst für ein Polymer aus nur einem Monomeren unterschiedliche Molekulargewichtsverteilungen, wie dies in Abb. 25 an Polystyrol schematisch dargestellt ist.

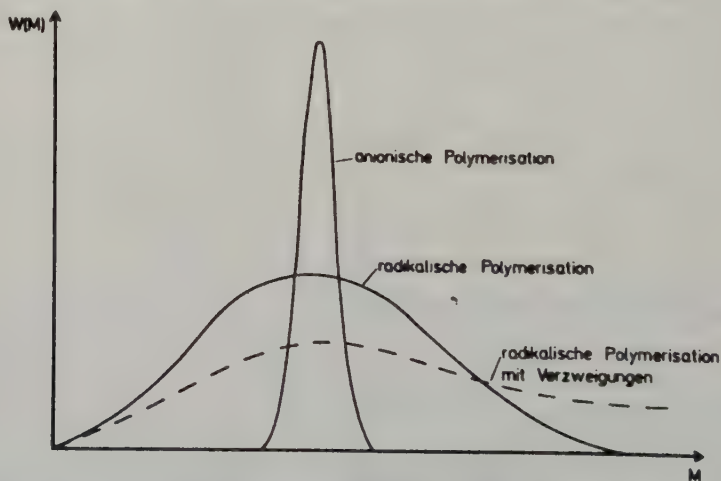


Abb. 25: Mögliche differentielle Massenverteilungsfunktionen bei der Polymerisation von Polystyrol /18/

4.1 Experimentelle Methoden zur Charakterisierung der Molekulargewichte

Das weitaus häufigste angewandte Verfahren zur Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen ist die Gelpermeationschromatographie (GPC). Da wir an unserem Institut nicht über eine GPC-Anordnung verfügen, wurden

die Untersuchungen an den anionischen und technischen Polystyrolen am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Universität Bayreuth, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Höcker, durchgeführt, dem bereits an dieser Stelle für seine Unterstützung und Bereitstellung der Apparaturen gedankt sei.

Bei der eingesetzten GPC handelt es sich um einen Hochdruckflüssigkeitschromatographen der Fa. Waters (Modell ALC 200) mit einer Kombination aus einem UV-Detektor (Modell 440, 254 nm) und einem Differentialrefraktometer (LCD 201, Fa. Melz).

Bei den Messungen wird Tetrahydrofuran mit einer konstanten Geschwindigkeit von 1 ml/min durch eine Säulenkombination gepumpt. Bei Beginn des Experiments wird eine ca. 0,5 %ige Lösung von PS in Tetrahydrofuran in das Elutionsmittel injiziert und die Polymerkonzentration am Säulenausgang als Funktion der Zeit registriert. Als Säulenkombination wurde folgende Anordnung eingesetzt: 10 μ m-Styragelsäulen, Länge je ein Fuß, Porenweite je 2 mal 10^2 Å, $2 \cdot 10^2$ Å, 10^3 Å, 10^4 Å und 10^5 Å.

Die Trennung der gelösten Makromoleküle erfolgt dabei durch Diffusion der Makromoleküle in Vertiefungen oder Löcher an den Oberflächen der Gelkugeln, deren Porengröße und Porengrößenverteilung daher den zu trennenden Knäuelgrößen der Makromoleküle anzupassen sind. Moleküle, deren hydrody-

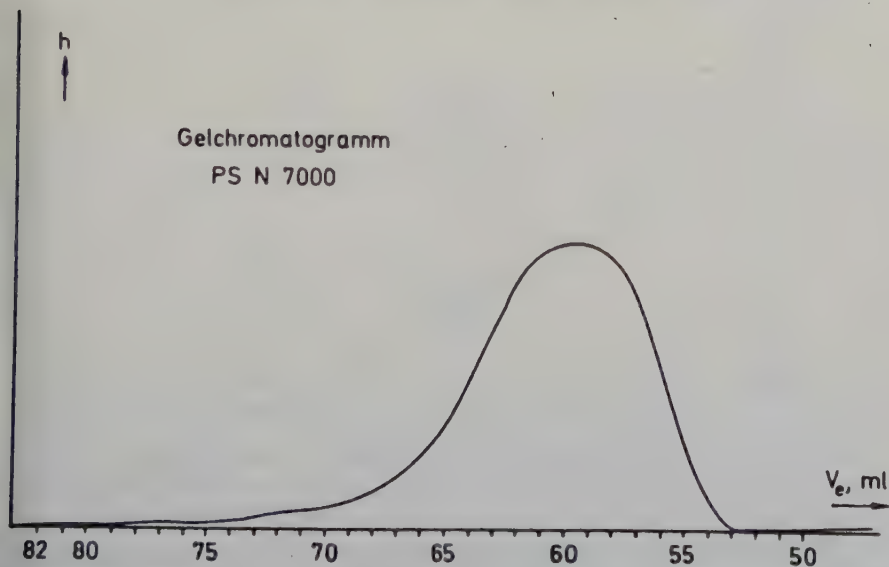


Abb.26: Relative Konzentration h_i als Funktion des Elutionsvolumens

namisches Volumen größer als das der Poren ist, können nicht in die Poren eindringen und werden daher ohne Verzögerung transportiert. Sie treten aus der Säulenkombination dann aus, wenn das Elutionsvolumen v_e dem Volumen zwischen den Gelen (Außenvolumen v_a) entspricht. Das Elutionsvolumen v_e entspricht dabei dem Lösungsmittelvolumen, das vom Zeitpunkt der Injektion aus gerechnet, aus der Säulenkombination ausgeflossen ist. Die Moleküle, deren Dimensionen in Lösung kleiner als die der Poren sind, können sich zwischen der stationären Phase innerhalb der Poren und der mobilen Phase zwischen den Gelen verteilen. Bei vorgegebener Säulenkombination werden die größeren Knäuel daher bei kürzeren Zeiten eluiert, da für sie weniger Lösungsvolumen in Poren geeigneter Größe zur Verfügung steht.

In einem sogenannten Gelchromatogramm erhält man daher als Meßwerte die rel. Konzentration h , die über den Brechungsindexunterschied Δn der Polymerlösung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel mit Hilfe eines Differentialrefraktometers ermittelt wird, in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen v_e (Abb.26).

Zur Bestimmung der Molekulargewichte benötigt man allerdings zusätzlich eine Eichbeziehung zwischen der Meßgröße, dem Elutionsvolumen v_e und dem mittleren Molekulargewicht, so daß die GPC üblicherweise eine Relativmethode zur Bestimmung des Molekulargewichts ist. Die Eichbeziehung zwi-

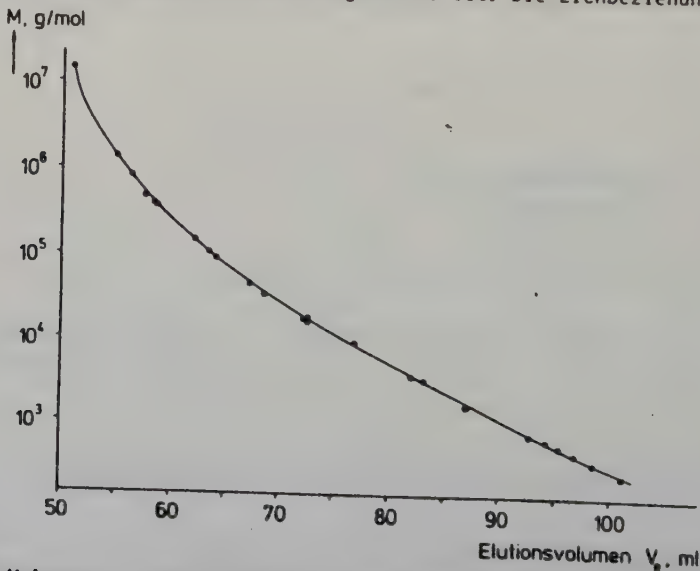


Abb. 27: Molmassen in logarithmischer Auftragung als Funktion des Elutionsvolumens

schen Elutionsvolumen und Molekulargewicht, die in Abb. 27 dargestellt ist, erhält man entweder durch die Chromatographie von engverteilten anionischen Polystyrolen mit bekannten definierten Molekulargewichten oder indem das mittlere Molekulargewicht der Elutionsvolumina während der GPC-Messung durch Lichtstreuexperimente mit Hilfe einer integrierten Kleinwinkelapparatur direkt bestimmt wird. Für diese Messungen im on-line Betrieb mit der GPC wurde von Piejko /19/ für die Lichtstreuexperimente ein Gerät der Fa. Chromatix (KMX-6), Meßwinkel 6 Grad, integriert.

Ist der Zusammenhang zwischen Elutionsvolumen und Molmasse bekannt, können Zahlen- und Gewichtsmittelwerte der Molmasse (M_n, M_w) direkt aus dem Gelchromatogramm von Abb. 27 bestimmt werden, da die gemessenen Elutionsvolumina der i-ten Fraktionen näherungsweise konstant sind. Für gleiche Elutionsvolumina Δv ist unter der Annahme eines für alle Volumina konstanten Proportionalitätsfaktors zwischen Konzentration und dem Signal des Differentialrefraktometers, d.h. bei Konstanz des Brechungsinkrements, die Masse m an Polymeren in der Fraktion i direkt proportional zu einer relativen Konzentration $h(M_i)$:

$$m_i = \text{konst. } h(M_i) \Delta v \quad (4.1)$$

Mit dieser Beziehung lassen sich Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmasse berechnen zu:

$$M_n = \frac{\sum m_i}{\sum m_i / M_i} = \frac{\sum h(M_i)}{\sum h(M_i) / M_i} \quad (4.2)$$

$$M_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum h(M_i) M_i}{\sum h(M_i)} \quad (4.3)$$

Bei der eingesetzten GPC können zusätzlich zur Standardanordnung zur Erstellung von Chromatogrammen, die absolute Konzentration c_i der Fraktion i und ihr Molekulargewicht M_i direkt bestimmt werden. Dazu wird die Laserlichtstreuapparatur in Verbindung mit einem Laserdiffraktometer (KMX-16, Fa. Chromatix) betrieben, das eine absolute Bestimmung des Brechungsinkrements erlaubt. Daher stellt diese Anordnung eine Absolutmethode zur Ermittlung von Molekulargewichten dar. Abb. 28 zeigt die Originalwerte, die

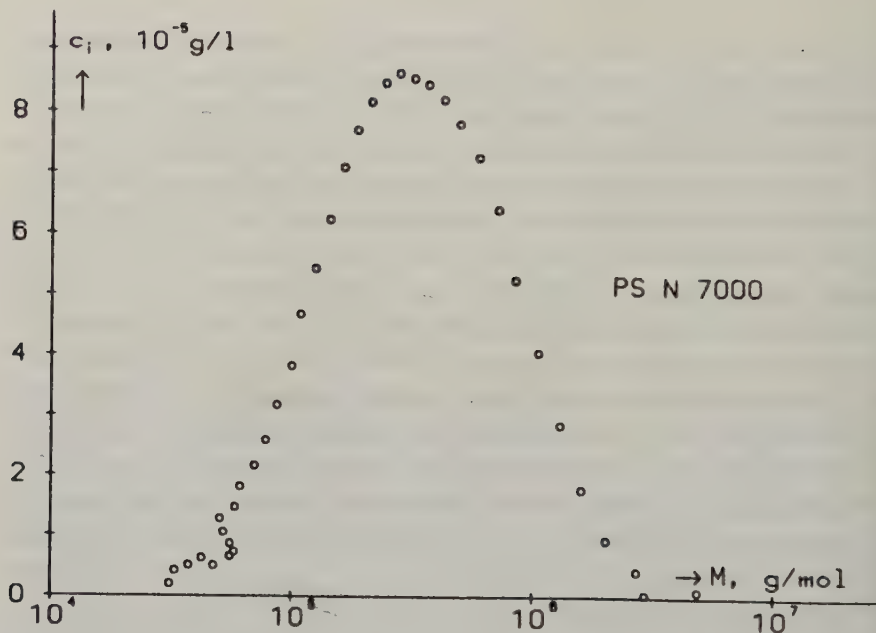


Abb.28: Konzentration c_i als Funktion der Molmassen M_i aus GPC-Messungen

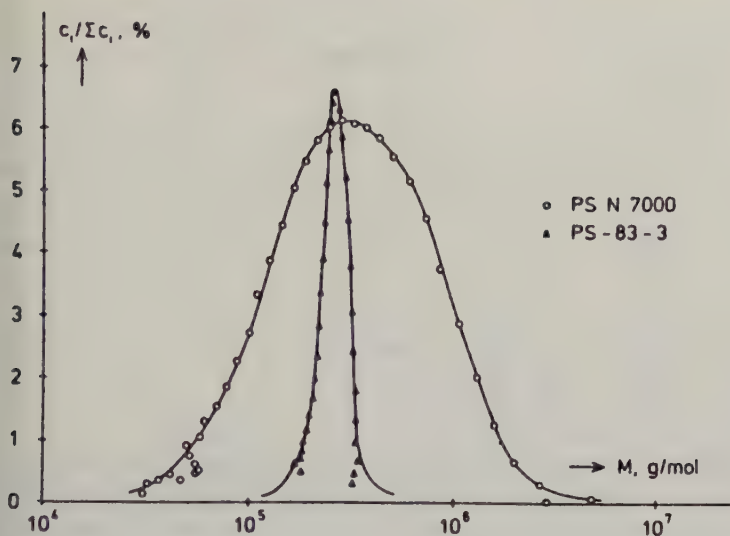
an PS N 7000 mit Hilfe der Absolutmethode erhalten wurden.

Durch Normierung der einzelnen Konzentrationen auf die Gesamtkonzentration erhält man die relative Konzentration $w_i = c_i / \sum c_i$, die in Abb.29 für das technische Polystyrol und das anionische PS-83-3 dargestellt ist. Aus den Werten aus Abb. 29 kann zur genaueren Charakterisierung der Polymere die Verteilung seiner Molekulargewichte ermittelt werden. Dabei wird die Molekulargewichtsverteilung häufig als integrale (kumulative) Massenverteilung $J(M_i)$ darstellt,

$$J(M_i) = \frac{1}{2} w_i + \sum_{j=1}^{i-1} w_j \quad (4.4)$$

wobei w_i die relativen Konzentrationen der einzelnen Fraktionen i sind. Eine andere Darstellung der Molekulargewichtsverteilung ist die differentielle Massenverteilung:

$$w(M) = \frac{dJ(M)}{dM} \quad (4.5)$$



b.29: Relative Konzentration in % als Funktion der Molmassen M_i

b. 30 zeigt die differentielle Molmassenverteilung $w(M)$ der drei ionischen Polystyrole. Die Verteilungen in Abb. 30 wurden berechnet, in die Meßwerte, die aus der Laserlichtstreuapparat in Verbindung mit dem Laserdiffraktometer erhalten wurden, zunächst auf einer logarithmischen Molekulargewichtsskala geglättet wurden. Die geglätteten Werte wurden anschließend integriert und die Steigung der integralen Verteilungsfunktion in einer linearen Molekulargewichtsskala bestimmt.

Die differentielle Molmassenverteilung gibt an, welcher relative Masseanteil $w(M)$ der Probe zwischen dem Molekulargewicht M und dem Molekulargewicht $M + dM$ liegt.

Zur Kennzeichnung von Verteilungen, werden häufig deren Momente benutzt. Die Momente stellen Mittelwerte von Potenzen des Molekulargewichts dar, die bei Kenntnis der Verteilung bestimmt werden können. Die Einführung der Mittelwerte über die Momente erscheint sinnvoll, wenn zur Beschreibung rheologischer Daten höhere Mittelwerte als M_z benötigt werden.

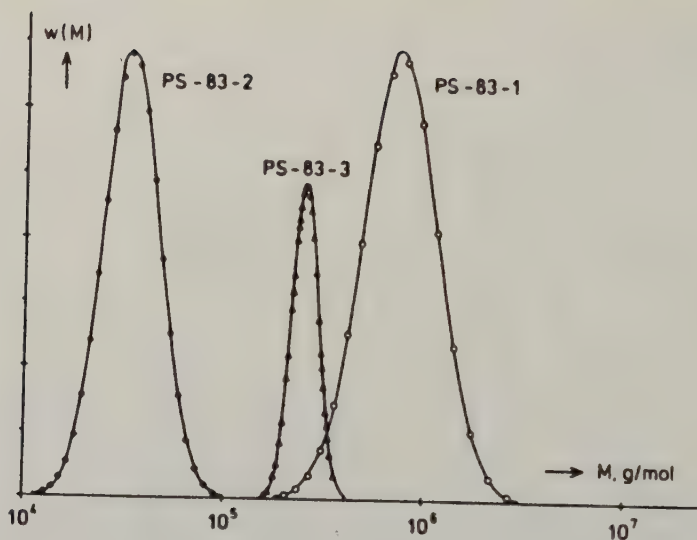


Abb. 30: Differentielle Molmassenverteilung (in willkürlichen Einheiten) der anionischen Polystyrole

Die Normierung der Molekulargewichtsverteilung $w(M)$ bestimmt das nullte Moment der Verteilung zu:

$$\int_0^{\infty} w(M) dM = 1 \quad (4.6)$$

M_n ist als Verhältnis vom 0-ten Moment zum (-1)-ten Moment definiert

$$M_n = \frac{1}{\int_0^{\infty} w(M) M^{-1} dM} \quad (4.7)$$

Der Zahlenmittelwert M_n berücksichtigt besonders den niedermolekularen Anteil der Verteilung und bestimmt häufig die mechanischen Eigenschaften vor allem von festen Stoffen. Der Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts ist als das Verhältnis vom 1-ten zum 0-ten Moment der Molmassenverteilung definiert.

$$M_w = \frac{\int_0^{\infty} w(M) M \, dM}{\int_0^{\infty} w(M) \, dM} \quad (4.8)$$

Dabei berücksichtigt M_w den hochmolekularen Teil der Verteilung und hat damit besondere Bedeutung für das Fließverhalten. Die höheren Mittelwerte sind dann durch das Verhältnis der höheren Momente zueinander definiert, wie z.B.

$$M_z = \frac{\int_0^{\infty} w(M) M^2 \, dM}{\int_0^{\infty} w(M) M \, dM} \quad (4.9)$$

Ein weiterer wichtiger Molekulargewichtsmittelwert, das Viskositätsmittel des Molekulargewichts M_n wird als die a-te Wurzel aus dem Moment a-ter Ordnung der Molmassenverteilung des Molekulargewichts bestimmt.

$$M_n = \left(\int_0^{\infty} w(M) M^a \, dM \right)^{1/a} \quad (4.10)$$

Der Exponent a kann experimentell aus der Beziehung zwischen dem Stauindex $[\eta]$ und dem Molekulargewicht ermittelt werden.

Bei einheitlichen Substanzen wären alle Molekulargewichtsmittel gleich. Bei polydispersen Substanzen sind die höheren Mittelwerte stets größer.

$$M_n < M_n < M_w < M_z \quad (4.11)$$

Als Maß für die Breite einer Molekulargewichtsverteilung wird meistens die molekulare Uneinheitlichkeit

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (4.12)$$

benutzt.

Neben der Ermittlung der Molekulargewichtsmittelwerte aus der Gelpermeationschromatographie können einige Mittelwerte direkt experimentell bestimmt werden. So werden an unserem Institut M_n durch Osmometrie, M_w durch Lichtstreuung und M_n durch viskosimetrische Messungen bestimmt. Allerdings sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß eine kleine Anzahl von Mittelwerten zur Beschreibung von Molekulargewichtsverteilungen allein nicht ausreichend ist, da Präparate mit demselben M_n , M_w und M_z -Werten gänzlich verschiedene Molekulargewichtsverteilungen aufweisen können.

Mit Hilfe der Osmometrie kann der Zahlenmittelwert der Molekularmasse über den osmotischen Druck mit

$$\pi = R \cdot T \cdot \left(\frac{c}{M_n} + B \cdot c^2 \right) \quad (4.13)$$

- π ... osmotischer Druck
- R ... Gaskonstante
- B ... 2. Virialkoeffizient

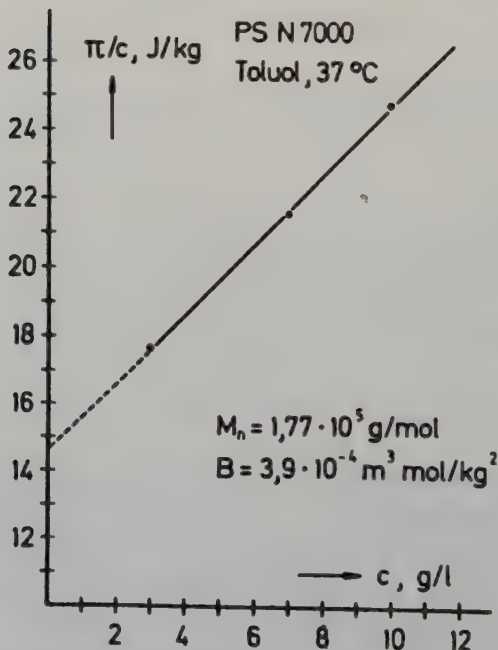


Abb. 31: Spezifischer osmotischer Druck in Abhängigkeit von der Konzentration

bestimmt werden. Durch Auftragung von π/c gegen c und Extrapolation gegen $c \rightarrow 0$ erhält man das Zahlenmittel des Molekulargewichts. Abb. 31 zeigt die Messungen an Polystyrol in Toluol bei 37 °C, die an einem Knauer Membranosmometer in einem Konzentrationsbereich von 3 g/l - 10 g/l im Rahmen einer Studienarbeit erhalten wurden /20/.

Aus Lichtstreuexperimenten läßt sich das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w bestimmen. Bei Lichtstreuexperimenten an verdünnten Polymerlösungen gilt folgender Zusammenhang zwischen dem Raleighverhältnis R_δ und M_w :

$$\frac{p \cdot k \cdot c}{R_\delta} = \frac{1}{\bar{M}_w} \cdot \left(1 + \frac{16 \pi^2}{3} \cdot \frac{r^2}{\lambda^2} \cdot \sin^2(\delta/2)\right) + 2 \cdot B \cdot c \quad (4.14)$$

mit

δ Streuwinkel

$R_\delta = I_{\text{meß}} \cdot a^2 / I_p \cdot v_{\text{str}}$ mit I_p ... Primärstrahlintensität

$I_{\text{meß}}$... Streuintensität

a ... Abstand (Probe-Detektor)

v_{str} ... Streuvolumen

n, n_0 ... Brechungsindex der Lösung, des Lösungsmittels

λ ... Wellenlänge

p ... Polarisationsfaktor $p = (1 + \cos^2 \delta) / 2$

c ... Konzentration

B ... 2. Virialkoeffizient

k ... Versuchskonstante $k = \{4\pi^2 \cdot n_0^2 / N_L \lambda_0^4\} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$

$\bar{M}_w$... Molmasse aus Lichtstreuung

$r = \sqrt{\langle r^2 \rangle}$... Wurzel aus dem mittleren Trägheitsradius-
quadrat des Teilchens

Mißt man daher die relative Streuintensität einer Polymerlösung bei verschiedenen Konzentrationen in Abhängigkeit vom Streuwinkel und trägt in einem sogenannten Zimm-Diagramm die Größe $(1 + \cos^2 \delta) \cdot k \cdot c / 2 R_\delta$ gegen $\sin^2(\delta/2) + 2 \lambda \cdot c$ auf, erhält man durch Extrapolation für $\delta = 0$ und $c = 0$ Geraden, die die Ordinate im selben Punkt schneiden müssen. Dieser Achsen-

abschnitt entspricht dem reziproken Gewichtsmittel der Molmasse. Abb. 32 zeigt als Beispiel das Zimmdiagramm von PS-83/3 in Toluol bei 25 °C.

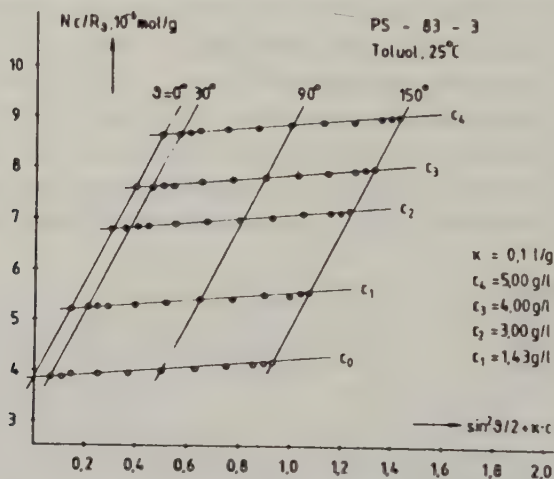


Abb. 32: Zimmdiagramm von PS-83-3

Alle Messungen wurden mit der Lichtstreuapparat VICA 50 in Toluol bei 20 °C und 25 °C bei Konzentrationen von 0,5 g/l bis 5 g/l in einem Streuwinkelbereich von 30 °C bis 150 °C durchgeführt [21,22].

4.2 Molekulargewichtsmittelwerte der Polystyrole

Die molekulare Charakterisierung der Polystyrole erfolgte durch Messungen am gelösten Granulat des technischen Polystyrols bzw. an den gelösten Fasern der anionischen Polystyrole vor dem Gefriertrocknen.

Tabelle 3 zeigt die aus den vorher beschriebenen Meßmethoden erhaltenen Mittelwerte der Molekulargewichte, wobei die bei der GPC angegebenen Mittelwerte nicht aus der differentiellen Verteilungsfunktion $w(M)$, sondern direkt aus den Meßwerten der Konzentration berechnet wurden, die aus der Kleinwinkellaserlichtstreuapparat in Verbindung mit dem Laserdiffraktometer erhalten wurden.

Bei der Betrachtung der Molekulargewichtsmittelwerte fällt zunächst die sehr überraschende Übereinstimmung der Gewichtsmittelwerte M_w aus der GPC Messung und der Lichtstreuung auf. Dies kann nur auf ein zufälliges Zusammentreffen der Größen innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen der

Tab.3: Molekulargewichtsmittelwerte, in kg/mol und Uneinheitlichkeit der untersuchten Polystyrole

	GPC		U	Osmometrie	Lichtstreuung
	M_w	M_n		M_n	M_w
PS N 7000	385	182	1,12	177	385
PS 83/3	260	254	0,02	274	260
PS 83/2	40	36	0,11	46	41
PS 83/1	$1 \cdot 10^3$	835	0,20	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$

beiden Apparaturen zurückzuführen sein (Eichung der Kleinwinkelapparatur in Verbindung mit GPC $\pm 5\%$). Üblicherweise ist das Molekulargewicht aus Lichtstreuexperimenten ohne Laserlichtquelle höher, da die Entfernung und das Fernhalten von Staubeilchen große Schwierigkeiten bereiten und diese Teilchen dann ein höheres Molekulargewicht vortäuschen können.

Die aus osmotischen Messungen bestimmten Molekulargewichtsmittelwerte sind bei den anionischen Polystyrolen alle größer als die bei der GPC bestimmten Molekulargewichte, was verständlich ist, wenn man annimmt, daß Anteile mit dem niedrigsten Molekulargewicht durch die Membran hindurchdiffundieren können und die Messungen damit einen zu hohen Mittelwert vortäuschen. Zum anderen läßt sich aus den Messungen an den engverteilten Polystyrolen durch Lichtstreuung und Osmometrie kein sinnvoller Wert für die Uneinheitlichkeit (negativ) angeben, da die Unterschiede zwischen M_w und M_n bei engverteilten Polymeren im Bereich der Fehlergrenzen dieser Absolutmethoden liegen. Die Charakterisierung engverteilter Polystyrole durch Angaben ihrer Uneinheitlichkeit erscheint daher nur mit Hilfe von GPC-Messungen sinnvoll.

Unterscheiden sich die Molekulargewichtsmittelwerte M_w und M_n bei den engverteilten Polymeren nur um wenige Prozent, so zeigt ein Blick auf die dazugehörigen Verteilungskurven in Abb. 30, daß sich die Molekulargewichte verschiedener Moleküle noch erheblich unterscheiden, so daß eine nahezu vollständige molekulare Charakterisierung von Polymeren nur durch

die Molmassenverteilungsfunktion erfolgen kann. Nahezu vollständige Charakterisierung bedeutet in diesem Zusammenhang, daß auch in GPC-Messungen weder kleine prozentuale Anteile kleiner Molekulargewichte oder Oligomere, noch geringe hochmolekulare Anteile detektiert werden können.

Betrachtet man, wie später theoretisch gezeigt werden wird, den möglichen extremen Einfluß von wenigen langen Kettenmolekülen auf das stationäre Rückstellvermögen, oder, wie experimentell gezeigt wird, die beträchtliche Verschiebung der Nachgiebigkeit im Glas-Kautschuk Übergang auf der logarithmischen Zeitachse durch die Beimischung von Oligomeren, bleibt die Frage offen, inwieweit die molekulare Charakterisierung durch eine übliche GPC-Anordnung ausreicht. Anders gestellt lautet die Frage, ob nicht erst genaue Messungen des stationären Rückstellvermögens ein Indiz für hochmolekulare Anteile darstellen. Die oligomeren Anteile könnten eventuell durch eine der GPC-Messung vorangehende Fraktionierung der Substanz eliminiert werden. Für eine genauere molekulare Charakterisierung wird man nicht auf den hohen experimentellen und kostspieligen Aufwand verzichten können, zusätzlich unterschiedliche Säulenkombinationen im nieder- und hochmolekularen Bereich mit unterschiedlicher Auflösung einzusetzen.

4.3 Polymerisation der untersuchten Polystyrole

Anionisches Polystyrol

Bei den anionischen Polystyrolen handelt es sich um Substanzen, die an unserem Institut unter der Leitung von Dr. Zahradnik hergestellt wurden /22,23/. Bei der Herstellung wird Styrol in Toluol vorgelegt und der monofunktionelle Initiator n-Butyllithium bei -78°C zugegeben. Die drei molekular charakterisierten anionischen Polystyrole wurden durch unterschiedliche Zugaben dieses Initiators bei gleicher Styrolmenge erhalten. Diese Ansätze werden unter ständigem Rühren langsam auf 60°C erwärmt und anschließend noch 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Während der ganzen Reaktionszeit behält der Ansatz die anfängliche Färbung, die von den wachsenden Ketten herrührt, ohne Abschwächung bei, zumindest ein Indiz, daß keine Abbruchreaktion während der Wachstumsphase stattfindet. Nach dieser Zeit erfolgt die Abbruchreaktion durch Zugabe von Methanol. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Poly-

styrol in Methanol ausgefällt. Das erhaltene faserförmige Präparat wird dann bei 80°C bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz getrocknet. Vor dem Preßvorgang wird das Material aus benzolischer Lösung gefriergetrocknet.

PS N 7000

PS N 7000 ist ein ataktisches Polymerisat, das von den Farbwerken Hoechst AG unter dem Namen Hostyren N 7000 vertrieben wird /24/. Dieses Polystyrol ist nach Herstellerangaben ein gut fließendes Normalstyrol mit erhöhter Festigkeit und hoher Formbeständigkeit in der Wärme. Hostyren N 7000 ist ein Spritzguß-, Spritzblas- und Extrusionstyp. Um eine bessere Fördereigenschaft des Granulats zu erreichen, wurden dem Granulat geringe Mengen an Paraffinöl aufgetrommelt. Dabei wirkt das als sogenanntes Weißöl bezeichnete Paraffinöl als Gleitmittel.

5. Probenherstellung

Sämtliche untersuchten Polymere lagen ursprünglich entweder wie PS N 7000 und Polycarbonat in Granulatform, oder wie das anionische Polystyrol in Faserform vor. Das Aufschmelzen und die Formgebung dieser Polymere für die bei späteren Messungen verwendeten Proben wurde durch zwei völlig unterschiedliche Herstellungsverfahren erzielt.

5.1 Plattenherstellung im Vakuumofen

Bei diesem Verfahren wird aus dem Granulat zunächst eine Halbzeugplatte hergestellt, aus der anschließend Rundstäbe gefertigt werden. Aus diesem Rundstab können durch Abstechen mit einem speziell geschliffenen Drehstahl die zur Messung verwendeten scheibchenförmigen Proben erhalten werden, deren Durchmesser je nach eingesetzten Torsionsplatten ein bis zwei zehntel Millimeter kleiner ist als derjenige der Torsionsplatten. Zur Herstellung der Platte wird das Granulat in einer mit Aluminiumfolie ausgekleideten Stahlwanne in einem handelsüblichen Vakuumofen aufgeschmolzen. Der Preßdruck von $6 \cdot 10^4$ Pa wurde durch ein 20 kg schweres Gewicht aufgebracht. Der Aufschmelzvorgang erfolgte unter Vakuum in drei Stufen. Zunächst wurde das Granulat 5 Stunden bei 120°C vorverdichtet, anschließend 18 Stunden auf 150°C gehalten und schließlich 6 Stunden bei 200°C aufgeschmolzen. Die Abkühlung wurde, nach dem Abschalten der Heizung, im Ofen unter Vakuum durchgeführt. Nach dem Abkühlen kann die blasenfreie, glasklare Polystyrolplatte mit den Abmessungen $190 \times 170 \times 28$ mm aus der Form entnommen werden, die anschließend in einem Exsikkator bis zur weiteren Bearbeitung aufbewahrt wird.

Mit diesem Herstellungsverfahren gelingt es zwar blasenfreie und dem Augenschein nach auch thermisch ungeschädigte Platten (keine Gelbfärbung) herzustellen, die zudem durch die Geometrie der Aufschmelzform nach dem Abkühlen nahezu spannungsfrei sind, jedoch ist es schwierig gut reproduzierbare Versuchsbedingungen bei mehreren Aufschmelzvorgängen zu erhalten. Diese Probleme beziehen sich hauptsächlich auf die Versuchsparameter Temperatureinstellung und Temperaturführung, sowie die Größe des angelegten Vakuums bei dem verwendeten Vakuumofen. Beim Aufschmelzvorgang in das Granulat eingebettete Thermolemente zeigten zwar eine zufriedenstellende Temperaturverteilung innerhalb der Platte, bedingt durch die gute Wärmeleitung der Form, aber doch sehr unterschiedliche Absoluttempe-

turen je nach Lage der Form in dem Vakuumofen, die zudem erheblich von der Temperaturanzeige des Ofens abweichen.

5.2 Evakuierbare Probenpresse

Die oben beschriebenen Probleme waren allerdings nicht alleine ausschlaggebend für die Entwicklung eines Probenherstellungsverfahrens mit dem es dann möglich ist, Kunststoffproben unter gut reproduzierbaren Bedingungen hinsichtlich der Temperaturführung und des angelegten Vakuums herzustellen. Lassen sich diese Daten nämlich bei der Herstellung definiert variieren und während des Herstellungsverfahrens mit erfassen, kann auch der Einfluß unterschiedlicher Aufschmelztemperaturen und unterschiedlichen Vakuums auf den Preßling, sowie dessen mechanischen Eigenschaften bei der späteren Messung untersucht werden. Dabei haben die Herstellungsparameter Temperatur und Vakuum nicht nur erheblichen Einfluß auf das Aussehen der Probenkörper, sondern auch auf die Kriechnachgiebigkeit, wie später gezeigt werden wird.

Weitere wichtige Punkte, die für die Entwicklung der evakuierbaren Probenpresse, vor allem im Hinblick auf die Probenherstellung von anionischen Polystyrolen sprachen, war die Forderung mit geringen Mengen an Ausgangssubstanz auszukommen und während des Herstellungsverfahrens jegliche Kontamination der Probe, auch die eventuelle Kontamination durch Vakuumfett, zu vermeiden. Daher wurde die Probenkammer so dimensioniert, daß die endgültige Probengeometrie bereits vorgeformt ist und man aus den Preßformen nahezu verlustfrei Proben fertigen kann. Die Formgebung der Schmelze erfolgt dabei in den meisten Fällen nur durch einen geringen Preßdruck, der von Hand aufgebracht wird. Im Gegensatz zu den sonst üblichen Verfahren, die unter Drücken bis zu $1 \cdot 10^8$ Pa arbeiten, erfolgt hier die Herstellung der Proben hauptsächlich unter Ausnutzung der Fließeigenschaften der Schmelze. Diese Art der Probenherstellung ähnelt dem Verfahren, das Plazek zur Probenherstellung verwendet /50/.

Für eine gute reproduzierbare Temperaturführung wurde ein Aufschmelzofen entwickelt, der eine homogene Temperaturverteilung über die gesamte Länge des Probestabes gewährleistet und damit im gesamten Preßling thermisch ungeschädigtes Material garantiert. In die Ofenisolierung eingearbeitete Fenster erlauben die visuelle Beobachtung des Herstellungsvorgangs, ein weiterer wesentlicher Vorteil der Probenpresse. In eine zusätzliche Vorrichtung vor den Beobachtungsfenstern lassen sich Doppelbre-

chungsfolien befestigen, die es ermöglichen, die beim Pressen auftretenden Spannungen zu beobachten. Diese Doppelbrechungsfolien bieten natürlich auch den Vorteil, den Zeitpunkt festzustellen, bei dem die Spannungen nach dem Pressen ausrelaxiert sind. Beim anschließenden Abkühlen läßt sich dadurch ein, auf das jeweilige Material abgestimmtes Temperaturprogramm mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten ermitteln, um die auftretenden inneren Spannungen beim Abkühlen möglichst klein zu halten. Unterhalb der Glastemperatur läßt sich allerdings, bedingt durch die Geometrie der Aufschmelzform, das Einfrieren von inneren Spannungen nur minimieren aber nicht verhindern. Diese eingefrorenen inneren Spannungen können durch anschließendes Tempern in einer sogenannten "Temperkammer" vollständig abgebaut werden. Diese Temperkammer besitzt einen ähnlichen Aufbau wie die Probenpresse und läßt sich wie diese unter einem hohen Vakuum und reproduzierbaren Bedingungen betreiben.

Apparativer Aufbau

Sämtliche Proben wurden mit Hilfe der in Abb. 33 gezeigten apparativen Anordnung aufgeschmolzen.

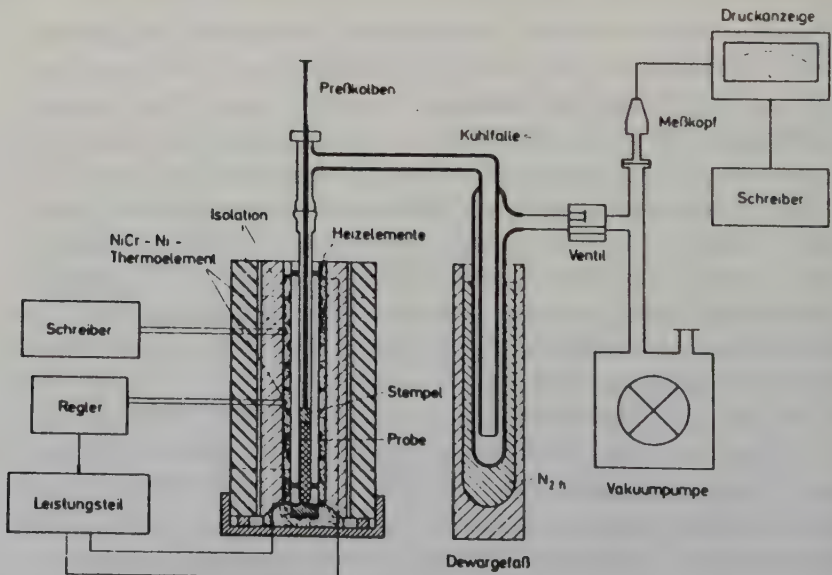


Abb. 33 Schematische Darstellung der Probenpresse

Zur Vakuumherzeugung dient eine zweistufige Vakuumdreheschleberpumpe. Diese wird über einen biegsamen Vakuumschlauch aus Metall mit der Kühlfalle verbunden. Die Kühlfalle, die durch flüssigen Stickstoff auf eine Temperatur von -190°C abgekühlt wurde, verhindert eine Verschmutzung des Pumpenöles durch abgesaugte Partikel und Dämpfe. Zur Messung und Kontrolle des Vakuums diente ein Wärmeleitungsvakuummeter nach Pirani (Empfindlichkeit 10^{-3} mbar). Für sämtliche verwendete Glassteile wird Duran 50 eingesetzt, ein technisches Bor-Silikatglas mit hoher Temperaturwechselfestigkeit und sehr guter Chemikalienbeständigkeit.

Die eigentliche Presse und der Ofen wurden so dimensioniert, daß damit Proben mit unterschiedlichen Durchmessern mit derselben Heizelement- und Anodenanordnung aufgeschmolzen werden können. Abb. 34 zeigt einen Schnitt durch den unteren Teil der Probenpresse und des Aufschmelzofens. In der Mitte der Probenpresse befindet sich das Probenrohr mit dem Granulat. Als Probenrohr sind Glaszylinder mit Innendurchmesser bis zu 22 mm in Ab-

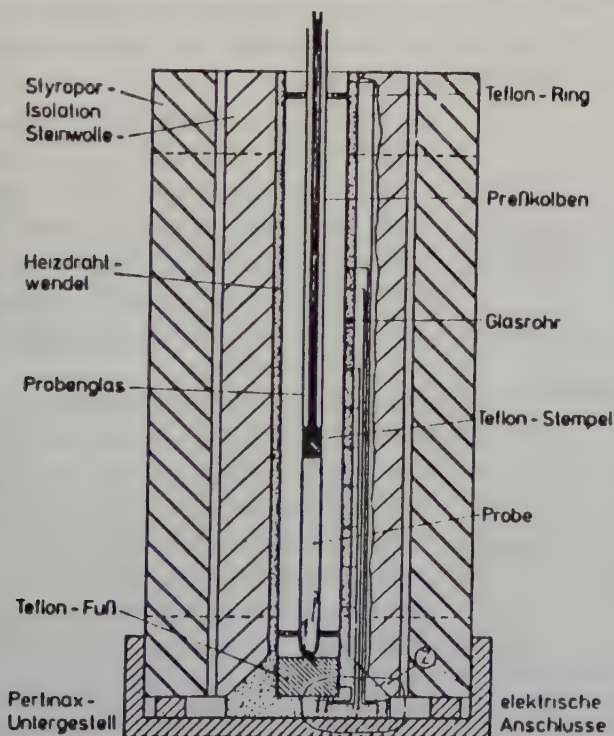
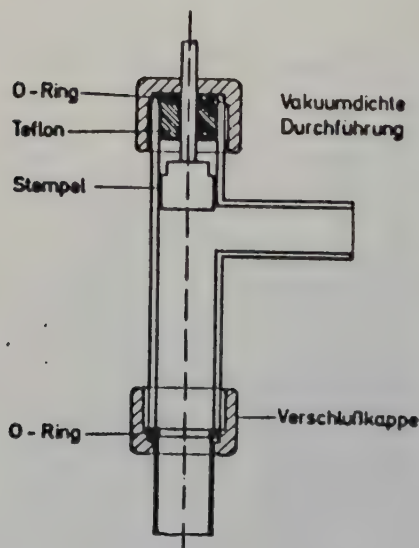


Abb. 34 Aufschmelzofen mit Probenrohr

stufungen von zwei Millimetern einsetzbar. Die Probenrohre werden über zwei 3 mm starke Teflonringe in dem eigentlichen Heizraum fixiert, der aus einem Glasrohr mit umwickelten Widerstandsdraht besteht. Der Widerstand ist zur Fixierung und guten Wärmeübertragung in eine keramische Masse eingebettet. Um eine gute Isolierung des Heizrohres zu erreichen ist dieses zunächst mit Steinwolle umwickelt und in einen weiteren Glaszylinder mit einem Außendurchmesser von 100 mm integriert. Dieser äußere Glaszylinder sitzt in einem Hohlzylinder aus Styroporschaum, der zwei gegenüberliegende Aussparungen enthält, um die Probe beobachten zu können. In zusätzliche Vorrichtungen vor den Beobachtungsfenstern können je zwei Doppelbrechungsfolien eingesetzt werden. Für die mechanische Stabilität des Aufschmelzofens sorgt ein Rahmen aus Pertinax, in dem die gesamte Probenanordnung sitzt. Um über die gesamte Probenlänge eine gute Temperaturverteilung zu erreichen, sind am Heizdraht verschiedene Abgriffe vorgesehen, so daß durch entsprechende Verschaltung verschiedenen Zonen des Aufschmelzrohres unterschiedliche Heizleistungen zugeführt werden können.

Der obere Teil der Probenpresse, der sich oberhalb des Aufschmelzofens befindet, ist in Abb. 35 im Schnitt dargestellt und ist das eigentliche



Kernstück, da dieses Teil die beiden Verschraubungen enthält, die vakuumdicht abschließen müssen. Daher wird der obere Teil zunächst aus fertigen "Gewindeansatzrohren" zusammengesmolzen. Dabei handelt es sich um Glaspreßgewinde mit festgelegten Maßen und Toleranzen.

Die obere Verschraubung dient als vakuumdichte Schliebedurchführung für den 400 mm langen V2A-Stab mit einem Durchmesser von 6 mm. Auf das obere Ende des Stabes wurde über ein M6-Gewinde ein Aluminiumdrehteil mit einem Durchmesser von 80 mm aufgeschraubt. Es dient zur besseren Kraftaufbringung beim Preßvorgang. Der untere Abschluß des Stabes wird durch den eigentlichen Preßstempel aus Teflon gebildet. Der V2A-Stab

Abb. 35 Oberer Teil der Presse

ird durch ein zylinderförmiges Drehteil aus Teflon mit einer zentrischen mm Bohrung geführt. Dieses wurde in das Glasrohr eingepaßt und schließt unter der Verwendung von Silikonvakuumfett vakuumdicht ab. An der oberen Stirnfläche wurde eine 1,8 mm tiefe Senkung mit einem Durchmesser von 10 mm eingedreht. In diese Senkung wird ein genormter O-Ring aus Gummi mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm eingelegt. Dieser O-Ring wird durch die aufgeschraubte Verschußkappe aus einem Duroplast gegen den V2A-Stab gepreßt, dichtet diesen vakuumdicht ab und gestattet eine Schiebebewegung des Stabes. Die untere Verschraubung der Apparatur dient dazu, die Probengläser vakuumdicht anzuflanschen. Die verwendeten Probengläser haben eine Länge von 130 mm und variieren in ihrem Innendurchmesser von 7 mm bis 20 mm. Am oberen Ende der Röhre wurde ein Bördelrand angeschmolzen, der zur besseren Abdichtung plangeschliffen wurde. Mit Hilfe des Bördelrandes ist es möglich, das Probenglas mit der unteren Verschußkappe an das Gewinderohr anzuschrauben. Der vakuumdichte Verschuß wird durch eine teflonbeschichtete Polypropylenabdichtung und Silikonvakuumfett gewährleistet.

Um beim Aufschmelzen von anionischem Polystyrol eine eventuelle Kontamination durch das Silikonvakuumfett zu vermeiden, werden bei dieser Probenherstellung Probenrohr und oberer Teil der Probenpresse über kegelförmige Normschliffe miteinander verbunden. Um diese Verbindung vakuumdicht zu gestalten, wird der Schliff mit einer Lage Teflonband umwickelt. Mit dieser Maßnahme muß allerdings ein Abfallen des Vakuums von bisher 10^{-2} mbar auf $2 \cdot 10^{-2}$ mbar in Kauf genommen werden.

Herstellungsverfahren

Vor jedem Aufschmelzvorgang werden alle Glasteile einschließlich der verwendeten Probengläser sorgfältig mit Azeton entfettet, mit Toluol und Ethanol nachgereinigt und mit Hilfe von Preßluft getrocknet. Beim Aufschmelzen von anionischem Polystyrol werden die Probengläser zusätzlich abschließend ausgeglüht. Das zur Herstellung der Proben verwendete Material wird abgewogen und in das Probenglas gefüllt und dieses mit dem oberen Teil der Probenpresse verbunden. Dann wird die Vakuumpumpe angehalten und der Druckverlauf auf einem Schreiber registriert. Nach etwa 5 Minuten ist das Endvakuum von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar bzw. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar erreicht. Anschließend wird der Heizofen mit Hilfe eines Scheren-Hebetisches von unten unter das Probenglas geführt, in Betrieb genommen und auf die gewünschte

Schmelztemperatur gebracht. Dabei werden Temperatur- und Druckverlauf auf einem Schreiber registriert, um eine spätere Probenherstellung unter denselben Parameterwerten reproduzieren zu können. Zum anderen läßt sich durch diese Aufzeichnungen auch feststellen, ob und bei welcher Temperatur eventuelle Verunreinigungen der Polymere in Form von niedermolekularen Substanzen, Schmierstoffen oder absorbiertem Wasser freiwerden, was zu einem teils erheblichen Druckanstieg führen kann. Nachdem ein vollständiges Aufschmelzen des eingefüllten Materials visuell festgestellt wurde, wird der eigentliche Preßvorgang eingeleitet. Hierzu wird der V2A-Stab mit dem aufgesetzten Teflonstempel von der oberen Stellung nach unten geführt und die aufgeschmolzene Matrix durch Handdruck zu einer blasenfreien Schmelze verdichtet. Je nach Versuchsdurchführung und Material wird der Stempel nach dem Preßvorgang entweder zurückgezogen oder auf der Schmelze belassen und durch Auflegen eines 2 kg schweren Gewichtsstückes auf den Aluminiumteller beschwert. Die Abkühlung der gepreßten Probe geschieht je nach Material mit unterschiedlichen Kühlgeschwindigkeiten und Haltezeiten über der Glastemperatur, um innere Spannungen so weit wie möglich zu verhindern.

Im Anschluß daran wird der Preßling auf eventuelle Blasenbildung, Verunreinigungen oder Schlieren geprüft und im polarisierten Licht auf Spannungen untersucht.

Trotz unterschiedlicher Haltezeiten überhalb der Glastemperatur (bis zu 24 Stunden), unterschiedlicher Belastungszeiten (ohne Stempel, Stempel mit Zusatzgewicht) gelang es nicht, spannungsfreie Proben herzustellen. Der Grund hierfür liegt in der geometrischen Form dieser Presse und der damit verbundenen Wärmeabführung. Die Außenhaut kühlt zuerst ab, so daß durch die hohe Adhäsion der Schmelze an der Glaswand und die dadurch behinderte thermische Kontraktion innere Spannungen eingefroren werden.

Da durch diese eingefrorenen Spannungen sich die Proben beim Anschmelzen in der Torsionskriechapparatur stark verwerfen und damit eine optimale Justierung der Probe zwischen den Torsionsplatten erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird, werden sämtliche hergestellten Preßlinge anschließend in einem "Temperrohr" ungefähr 50 Grad überhalb der Glastemperatur ohne Oberflächenkontakt jedoch unter denselben Vakuumbedingungen getempert. Dazu wird ein ähnliches, allerdings im Durchmesser etwas größeres Gewinderohr als beim Preßrohr eingesetzt, in dem der Preßling entweder auf einem Teflondrehteil mit einer Senkung auf der Stirnfläche fixiert, wird oder in dem die Preßlinge mit kleinerem Durchmesser an einem Draht aufge-

hängt werden. Kühlt man die getemperten Proben langsam genug ab, gelingt es, absolut spannungsfreie Proben herzustellen.

Proben aus PS N 7000

Bei der Herstellung von Probestäben aus dem technischen Polystyrol zeigten sich zwei wichtige Phänomene.

Zum einen erfolgte bei einer Temperatur von ca. 60°C im Inneren des Probenglases ein Druckanstieg von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar bis auf $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Dieser Druckanstieg deutete auf die Abgabe von Wasserdampf hin, der vom Granulat absorbiert worden war, da der Druckanstieg um so geringer war, je länger bei Raumtemperatur vorevakuiert wurde. Nach einer Vorevakuiierungszeit von vier Stunden konnte kein Druckanstieg während der Aufheizphase mehr beobachtet werden.

Die zweite, weit wichtigere Erscheinung, die beobachtet wurde, war das deutlich sichtbare Herausdiffundieren einer niedermolekularen Substanz, die in dem technischen Polystyrol vorhanden ist. Zwar zeigten sämtliche hergestellten Probenkörper im Inneren keine Blasenbildung, jedoch wurde bei Proben, die bei einer Preßtemperatur zwischen 175°C und 185°C hergestellt wurden, eine weiße Schlierenbildung festgestellt, die mit steigender Temperatur weniger stark ausgeprägt war, wie dies Abb. 36 deutlich zeigt, in der die bei verschiedenen Temperaturen gefertigten Preßlinge

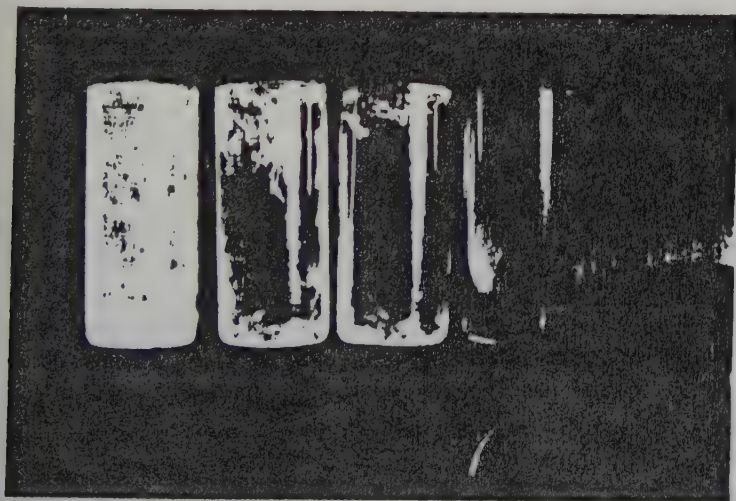


Abb. 36 : Bei 175°C , 180°C , 185°C und 190°C gefertigte Preßlinge

dargestellt sind. Erst ab einer Preßtemperatur von 190°C sind alle Preßlinge glasklar und ohne Schleier. Die herausdiffundierende niedermolekulare Substanz schlägt sich im oberen, kalten Teil der Probenpresse als milchiges, tröpfchenförmiges Kondensat nieder, das besonders bei Temperaturen über 185°C stark ausgeprägt ist. Bei diesem öligen Niederschlag handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um sogenanntes "Weißöl", ein übliches äußeres Gleitmittel, das vom Hersteller dem Granulat aufgetrommelt wird, um vor allem eine bessere Fordereigenschaft des Granulats zu erzielen. Diese niedermolekulare Substanz diffundiert erst bei hohem Vakuum und Temperaturen über 190°C aus dem Granulat heraus. Da dieses Gleitmittel als Weichmacher wirkt und daher, wie später gezeigt werden wird, die Lage des Glas-Kautschuk Übergangs beeinflusst, ist für die Reproduzierbarkeit und spätere Interpretation der Meßresultate von PS N 7000 eine definierte und reproduzierbare Vakuum- und Temperaturführung bei der Herstellung der Proben unerläßlich. Daher wurden sämtliche Proben aus PS N 7000 nach folgendem Aufschmelzablauf hergestellt:

Zuerst wird das Granulat eine halbe Stunde bei Raumtemperatur vorevakuuiert. Dann wird das Granulat auf 220°C aufgeheizt. Ist nach ca. 20 min diese Aufschmelztemperatur erreicht, wird das Material eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Dabei diffundiert das Weißöl aus dem Material heraus und die Schmelze beginnt zusammenzufließen. Daraufhin wird die Schmelze mit Hilfe des Stempels durch Auflegen eines 15 kg schweren Gewichtes unter leichtem Druck zu dem Formling gepreßt und 10 min bei der Preßtemperatur gehalten, um die durch den Preßvorgang entstandenen Spannungen relaxieren zu lassen. Bei dieser Temperatur wird der Preßling eine halbe Stunde gehalten und anschließend mit einer Abkühlgeschwindigkeit $q = 2 \text{ K/h}$ unter die Glastemperatur auf ca. 80°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird die Heizleistung abgeschaltet und das Probenrohr bei Raumtemperatur dem Ofen entnommen. Durch die anschließende Auftrennung des Glasrohres liegt der Probestab in den gewünschten Abmessungen vor. Der gesamte Herstellungsvorgang ist in Abb. 37 dargestellt.

Anschließend wird der Probestab einen Millimeter unterhalb der einen Stirnfläche durchbohrt und mit Hilfe eines durch die Bohrung durchgeführten Drahtes im Temperrohr aufgehängt. Das Temperrohr wird anschließend an Stelle des Aufschmelzrohres in den Pressenaufbau integriert, evakuiert und auf 50°C überhalb der Glastemperatur aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird der Probekörper eine Stunde getempert und dann durch Abschalten der Heizleistung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltenen spannungs-

reien Probestäbe werden bis zur weiteren Bearbeitung sofort in einem vakuierten Exsikkator aufbewahrt.

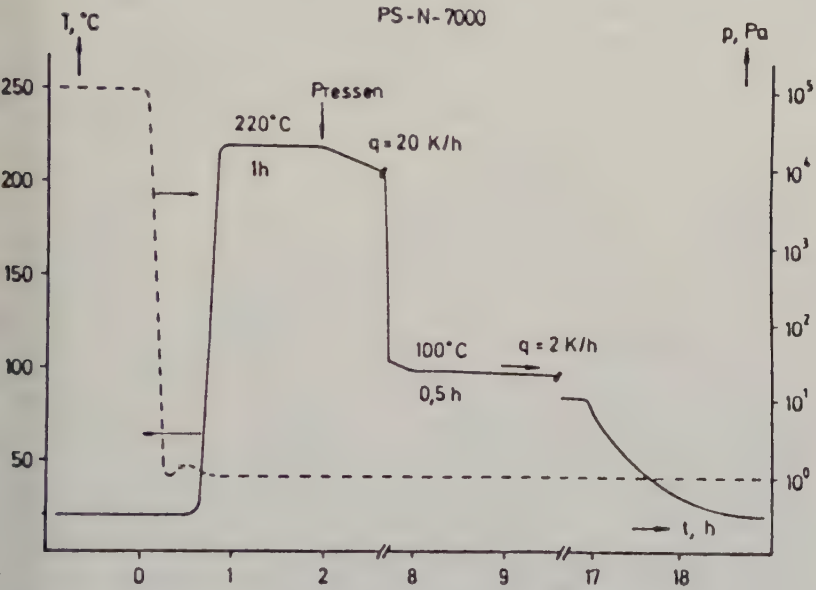


Abb. 37: Probenherstellung von PS N 7000

Proben aus Makrolon 2805

Probestäbe aus Polycarbonat wurden analog dem Herstellungsverfahren von Polystyrol allerdings mit unterschiedlichen Temperatur- und Zeitparametern hergestellt. Daher werden die Herstellungsparameter des vermessenen Probestabes hier nur stichpunktartig aufgeführt und sind in Abb. 38 in einem Schmelzdiagramm illustriert.

- Vorevakuieren auf Enddruck von $2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$, Haltezeit: 0,5 h
- Aufheizen auf 140°C , Haltezeit: 5 h, um vom Granulat aufgenommenes Wasser zu eliminieren
- Aufheizen auf 260°C , Haltezeit: 0,5 h
- Pressen
- Abkühlen mit 25 K/h auf 160°C

6. Tempern bei 160 °C. Haltezeit: 0,5 h
7. Abkühlen mit 5 K/h bis weit unterhalb T_g auf 90 °C
8. Abkühlen auf Raumtemperatur durch Abschalten der Heizleistung

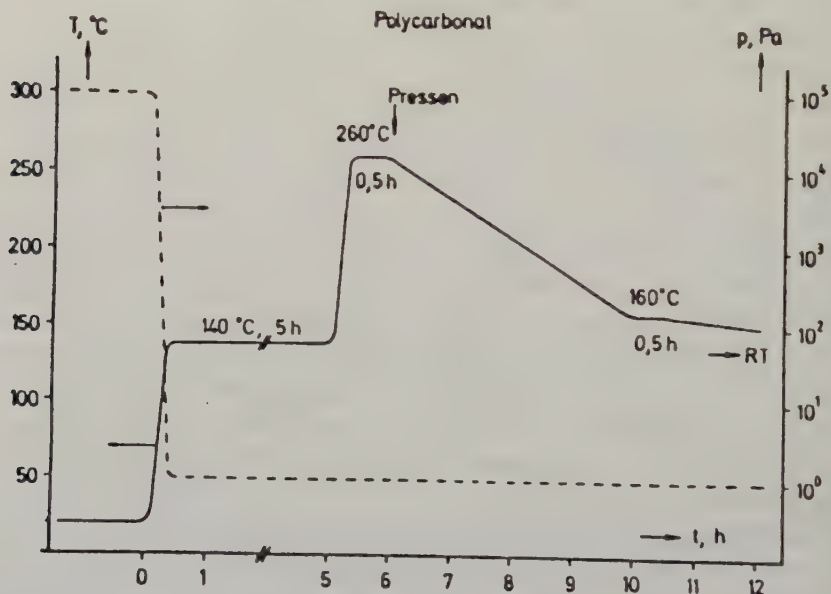


Abb. 38 Probenherstellung von Polycarbonat

Allerdings muß angemerkt werden, daß die erhaltenen glasklaren Probestäbe anschließend nicht spannungsfrei herzustellen waren, da sich beim nachfolgenden Tempern unter Vakuum der Probestab unter extremer Blasenbildung aufgeworfen hat. Daher wurde bei einem anschließend neu hergestellten Probestab auf ein nachfolgendes Tempern verzichtet, da uns beim eventuell möglichen Tempern ohne Vakuum die Gefahr einer erneute Wasserdampfaufnahme zu groß erschien. Der erforderliche Verzicht auf eine nachträgliche Temperung machte sich aber leider durch eine extrem schwere Handhabung der Probe beim Einbau in die Torsionskriechapparatur bemerkbar.

Proben aus anionischem Polystyrol PS-83-3

Beim Aufschmelzen von anionischem Polystyrol wird das gefüllte Probenrohr in den bereits auf 150 °C aufgeheizten Ofen eingesetzt. Gleich-

zeitig wird das Vakuum angelegt, das nach ca. 300 sec seinen Endwert von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar erreicht hat. Anschließend wird der Ofen auf 170°C aufgeheizt. Nach ca. 20 min kann visuell festgestellt werden, daß die Fasern völlig aufgeschmolzen sind. Nach einer Stunde wird der Preßvorgang eingeleitet. Anschließend wird die Schmelze unter Druck abgekühlt und die Probe nach ca. 3 Stunden dem Probenrohr entnommen. Das Aufschmelzdiagramm ist in Abb. 39 dargestellt. Anschließend wird der Probestab bei 120°C unter Vakuum getempert.

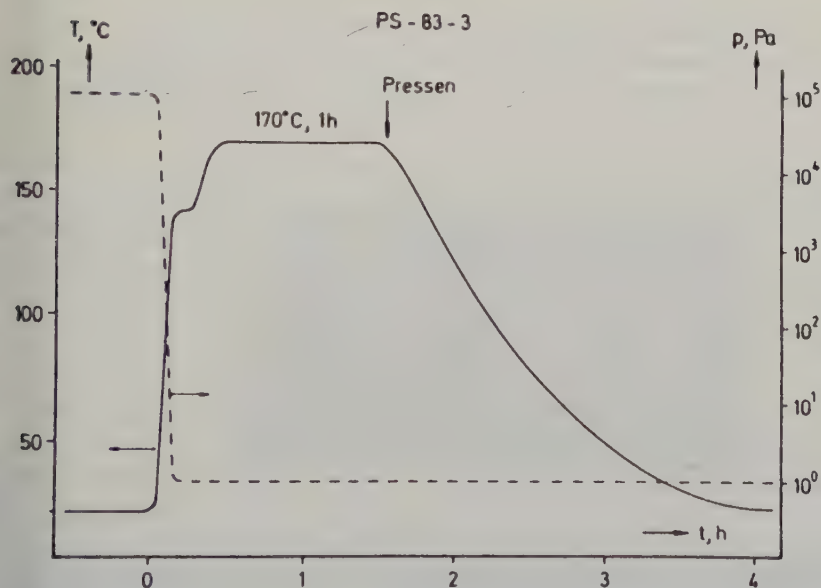


Abb. 39: Probenherstellung von anionischem Polystyrol

Abgesehen von den Einzelheiten des Preßvorgangs hat auch die Probenbehandlung zwischen Pressen und Beginn der Messung einen zumindest ebenso großen Einfluß auf die experimentellen Resultate. Dabei kommt es hauptsächlich auf die Vermeidung von Absorption von Wasser in den Proben an. Am gravierensten macht sich diese Absorption von Wasser bei PMMA bemerkbar. So wird von Messungen der Nachgiebigkeit unter Vakuumbedingungen berichtet bei der sich die Kriechgeschwindigkeit bis zu mehreren Dekaden, je nach Dauer der Haltezeit über der Glas temperatur, verringern kann [26/].

Aber auch bei Polystyrol und wahrscheinlich auch bei allen anderen amorphen Polymeren beeinflußt die Absorption von Wasser die mechanischen Eigenschaften des Materials. Bei Polystyrol läßt sich dies alleine schon durch eine Zunahme des Gewichts der frisch hergestellten Probe auf einer Analysenwaage feststellen, wenn das Polystyrol der Umgebungsfeuchtigkeit ausgesetzt wird. Neben der Beeinflussung der Kriecheigenschaften wirkt sich die Absorption von Wasser vor allem beim Probeneinbau und der Probenjustierung in der Kriechapparatur störend aus, wenn sie nicht die Messung völlig verhindert. Das absorbierte Wasser macht sich nämlich bei Temperaturen weit oberhalb T_g durch extreme Blasenbildung bzw. durch Aufschäumen unter Vakuum bemerkbar. Dies zeigt ein Blick auf Abb. 40, in der auf der linken Seite eine Probenscheibe abgebildet ist, die aus technischem Polystyrol hergestellt und bei Raumtemperatur eine Woche gelagert wurde.

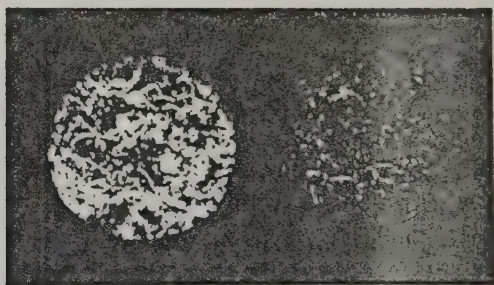


Abb. 40: Proben aus Polystyrol nach Lagerung an Luft undanschließendem Aufheizen auf 150 °C

Diese Probe wurde nach 2 Minuten (!) bei 150 C unter leichtem Vakuum einem Vakuumofen entnommen. Die einzelnen Blasen sind deutlicher bei der rechten Probenscheibe zu sehen, die diesmal ohne Vakuum, allerdings 10 min lang derselben Temperatur ausgesetzt war.

Diese Erscheinungen deuten zunächst nur auf die Anwesenheit von niedermolekularen Anteilen hin, die oberhalb der Glastemperatur ausgeschieden werden. Dadurch ließe sich auch die Erscheinung eines zweiten Übergangs oberhalb der Glastemperatur erklären, der erstmals von Boyer als sogenannter Liquid-Liquid Übergang ($T_{l,l}$) identifiziert wurde.

Nach Meinung des Autors ist dieser Übergang sowohl thermodynamisch als auch kinetisch zu begründen /27/. Resultate, die von Chen et al. aus DSC-Messungen erhalten worden sind, zeigen aber, daß der $T_{1,1}$ -Übergang ein Artefakt zu sein scheint, der von flüchtigen Bestandteilen verursacht wird, da dieser Übergang sowohl bei einem zweiten nachfolgenden Heizzyklus als auch bei gereinigten Polymeren nicht mehr zu identifizieren ist /28/. Auffallend ist auch der Siedepunkt von Styrol von 142°C und die Lage des $T_{1,1}$ -Übergangs bei ca 145°C . (Auch aus Viskositätsbetrachtungen und anderen Untersuchungen scheint der Übergang widerlegt werden zu können /29,30,31/).

Diese flüchtigen Verunreinigungen können natürlich eine Kombination von niedermolekularen Anteilen wie Wasser, Lösungsmittel, Oligomere oder auch Restmonomere, die alle als Treibmittel wirken, darstellen.

Die Rolle von Wasser als Hauptverunreiniger läßt sich allerdings durch den nachfolgend aufgeführten Versuch zeigen. Dazu wurden fünf Probenscheiben unter Vakuum in dem Vakuumofen auf 150°C aufgeheizt. Nach dem Aufschäumen wurden sie zunächst 40 min bei 150°C und anschließend 50 min bei 170°C im Vakuumofen belassen, um das Herausdiffundieren der Blasen durch Erniedrigung der Viskosität der Proben zu erleichtern. Dadurch können alle flüchtigen Anteile herausdiffundieren und sind blasenfrei. Die Proben erhalten dadurch ein Aussehen ähnlich der Probe 1 in Abb. 41.

Dann wurden die Proben aus dem Ofen entnommen und unter verschiedenen Bedingungen 16 h lang bei Raumtemperatur aufbewahrt. Probe 1 wurde in einem Exsikkator im Vakuum, Probe 2 zwei Stunden in Luft und anschließend im Vakuum, Probe 3 und 4 an Luft und



Probe 1

Probe 2

Probe 3

Probe 4

Probe 5

Abb. 41 Proben aus Polystyrol nach unterschiedlichen Lagerbedingungen und anschließendem Aufheizen auf 150°C

Probe 5 im Wasser liegend, aufbewahrt.

Die Proben, die unter unterschiedlichen äußeren Umgebungsbedingungen aufbewahrt wurden, wurden dann wieder bei 150 °C eine halbe Stunde lang ohne Vakuum im Ofen gelagert. Das Ergebnis zeigt Abb. 41. Die dem Wasser und der Umgebungsfeuchtigkeit ausgesetzten Proben sind wieder mit Blasen überfüllt und sehen aus wie Probe 3. Geringere aber dennoch deutliche Blasenbildung zeigt die Probe 2 (im Bild allerdings nicht so klar darstellbar), während als einzige die unter Vakuum aufbewahrt Probe keinerlei Effekte zeigt. Um den Einfluß von Wasserdampf oder Wasser noch deutlicher zu demonstrieren, wurden die Proben 4 und 5 anschließend unter Vakuum bei 150 °C zwei Minuten im Ofen belassen.

Diese Effekte können auch bei anderen Herstellungsmethoden und bei Proben, die im Spritzguß- oder Extrusionsverfahren hergestellt wurden, beobachtet werden. Als Beispiel sind in Abb. 42 zwei Normstäbe für Schlagpendelversuche gezeigt, die nach der Herstellung und Lagerung bei Raumtemperatur auf 150 °C unter Vakuum aufgeheizt wurden. Die obere Probe mit einer geringen Einspritzgeschwindigkeit zeigt interessanter Weise zwar ebenfalls extreme Blasenbildung, aber dennoch weit deutlich weniger Blasen als die Probe, die mit hoher Einspritzgeschwindigkeit hergestellt wurde und die vollkommen mit Blasen übersät ist. (Diese Erscheinung tritt auch ohne angelegtes Vakuum, jedoch nach sehr viele längerer Zeitdauer auf.)

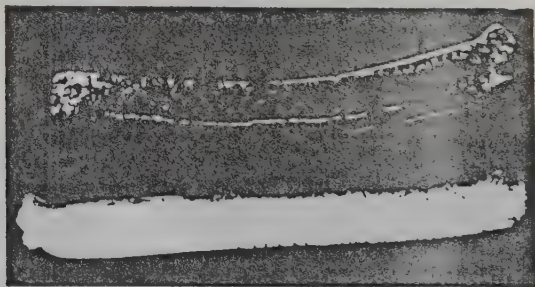


Abb. 42 Spritzgußproben aus PS nach Aufheizen auf 150 °C unter leichtem Vakuum

Diese umfangreichen Untersuchungen über die Herstellung bis hin zur Probenhandhabung vor der Messung zeigen deutlich, wie wichtig zum einen eine definierte und reproduzierbare Prozeßführung bei der Herstellung der

Proben für genaue und aussagekräftige Meßresultate ist. Mindestens ebenso großes Augenmerk sollte man diesen Erfahrungen nach aber auch auf die anschließende Probenhandhabung richten, da nur unter Einhaltung definierter Temper- und Lagerbedingungen zumindest reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten sind.

Dabei bleibt noch die Frage offen, inwieweit ohne Berücksichtigung dieser Überlegungen Meßergebnisse, die an ein und demselben Material erhalten wurden, das aber unter unterschiedlichen Bedingungen hergestellt und gelagert wurde, miteinander vergleichbar sind.

Eine weitere Frage ist, inwieweit theoretische Überlegung mit dem deformationsmechanischen Verhalten von Polymerproben im Einklang zu bringen sind, wenn sie Plastifiziereffekte, wie sie z.B. durch Weißöl oder die Aufnahme von Wasser entstehen können, nicht berücksichtigen.

Inwieweit sich der Einfluß gasformiger Stoffe wie z.B. Styrol oder Wasserdampf, die bei manchen Polymeren nur durch Einhalten gewisser Herstellungs- und Meßbedingungen (Vakuum, Stickstoffatmosphäre) zu vermeiden sind, bei theoretischen Überlegungen, die das freie Volumen beinhalten, bemerkbar macht, kann an dieser Stelle nicht abgeschätzt werden.

6. Linear viskoelastisches Verhalten im Kriech- und Kriecherholungsversuch

6.1 Theoretische Grundlagen

Das deformationsmechanische Verhalten eines Materials wird durch Materialgleichungen beschrieben, die den Zusammenhang zwischen Spannungszustand und Deformationszustand liefern. Klassische Werkstoffe wie Metalle oder Gläser gehorchen weitgehend der Hooke'schen Elastizitätstheorie, niedermolekulare Flüssigkeiten oder Gase verhalten sich näherungsweise nach dem Newton'schen Reibungsgesetz. Das Verhalten polymerer Substanzen läßt sich, bis auf gewisse Grenzbereiche, auch nicht näherungsweise durch elastische oder viskose Stoffgesetze beschreiben. Diese Grenzbereiche können entweder bei sehr tiefen Temperaturen vorliegen, bei denen sich das Material bei kleinen Spannungen näherungsweise elastisch verhält oder aber auch bei hohen Temperaturen, bei denen sich das Material bei langen Zeiten unter niedrigen Spannungen annähernd viskos verhält.

In einem weiten Temperatur- und Zeitbereich zeigen Polymere dagegen eine extreme Zeitabhängigkeit der sie beschreibenden Materialfunktionen, man spricht von viskoelastischem Deformationsverhalten. So müssen Polymere im festen Aggregatzustand als viskoelastische Festkörper und Polymer-schmelzen als viskoelastische Flüssigkeiten angesehen werden. Um den Zusammenhang zwischen Deformationszustand und Spannungszustand bei Polymeren experimentell zu erfassen, kann man verschiedene Grundversuche wie Relaxationsversuche, Spannversuche, Schwingungsversuche und Kriechversuche, sowie Kriecherholungsversuche in Scherung oder Dehnung durchführen.

Beim Kriechexperiment wird die Reaktion eines viskoelastischen Materials auf eine stufenförmige Belastung ermittelt, indem zum Zeitpunkt $t = 0$ auf eine relaxierte Probe eine definierte konstante Spannung aufgebracht und die Deformation als Funktion der Zeit gemessen wird. Führt man den Versuch in Scherung durch, wird sich das Material mit einer Scherdeformation $\gamma(t)$ verformen, die mit der Zeit zunimmt und einem Langzeitwert zustrebt, wenn es sich um einen Festkörper handelt (Duroplaste, Elastomere) oder gegen unendlich strebt, wenn sich das Material wie eine viskoelastische Flüssigkeit verhält (Abb. 43).

Betrachtet man statt dessen die Deformationsgeschwindigkeit, dann zeichnet sich ein viskoelastisches Material durch eine stetig abnehmende Kriechgeschwindigkeit aus, die im Fall einer viskoelastischen Flüssigkeit einem konstanten Grenzwert zustrebt.

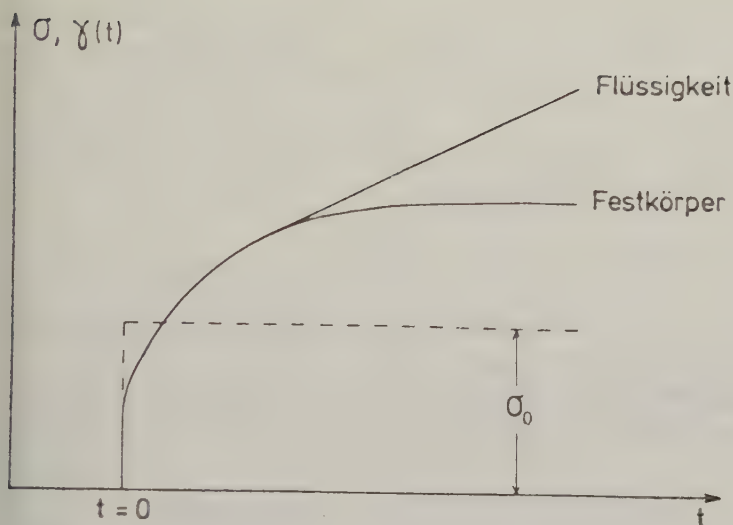


Abb. 43 Viskoelastisches Deformationsverhalten im Kriechversuch

Sind die Deformationen klein, liegt der Spezialfall des linear viskoelastischen Deformationsverhaltens vor, d.h. die Höhe des Deformationsverlaufes in Abb. 43 ist stets proportional der Höhe der angelegten Spannung. Damit wird das Verhältnis aus der zeitabhängigen Deformation und der angelegten Spannung nur noch eine Funktion der Zeit, die für das Material charakteristisch ist. Diese Funktion wird als zeitabhängige Nachgiebigkeit $J(t)$ oder Kriechfunktion bezeichnet.

$$J(t) = \gamma(t)/\sigma_0 \quad (6.1)$$

Für diesen Fall hat Boltzmann bereits im Jahre 1874 ein allgemeines Prinzip aufgestellt, das den Grundpfeiler der linearen viskoelastischen Theorie zur Beschreibung des Deformationsverhaltens von Polymeren bildet. Die mathematische Fassung des Superpositionsprinzips erlaubt es, zu jedem Zeitpunkt t die Scherdeformation zu bestimmen, wenn die Vorgeschichte des Spannungsablaufes bekannt ist,

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-\xi) \cdot \dot{\sigma}(\xi) d\xi \quad (6.2)$$

wobei ξ die Integrationsvariable ist. Weiterhin wird vorausgesetzt, daß sich der Spannungsablauf im Intervall $(-\infty, t)$ durch eine Funktion $\sigma(\xi)$ beschreiben läßt, die im ganzen Intervall stetig und stückweise differenzierbar ist.

Durch partielle Integration des Integrals in (6.2) findet man eine andere Form des Superpositionsprinzips.

$$\gamma(t) = J_0 \sigma(t) + \int_{-\infty}^t J(t-\xi) \cdot \sigma(\xi) d\xi \quad (6.3)$$

Diese Form kann auch dann angewendet werden, wenn der Spannungsverlauf $\sigma(\xi)$ eine endliche Anzahl Sprünge enthält.

Für den Fall des einfachen Kriechversuches, in dem zum Zeitpunkt $t = 0$ eine konstante Spannung σ_0 angelegt wird, vereinfacht sich Gl. (6.3) zu:

$$\gamma(t) = \sigma_0 \cdot J(t) \quad (6.4)$$

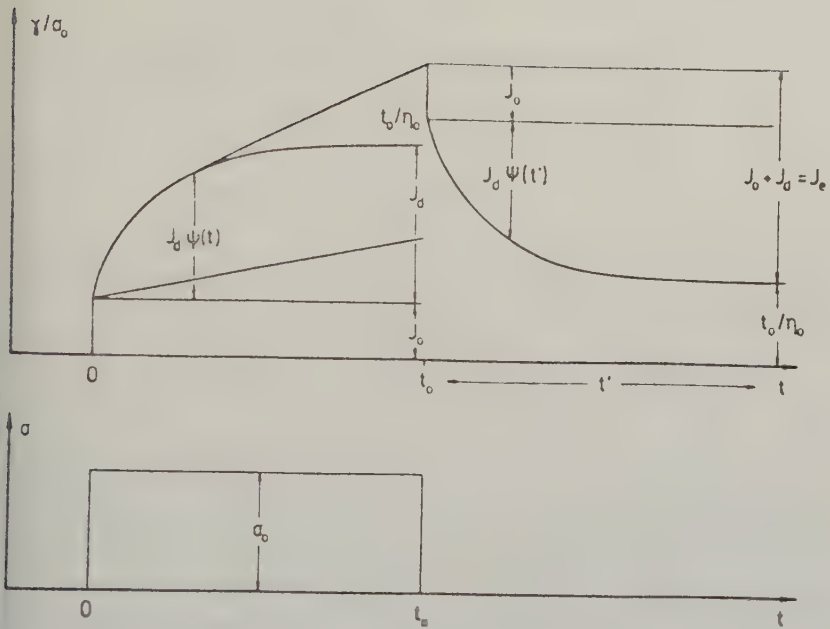
Phänomenologisch läßt sich die Kriechfunktion $J(t)$ für amorphe unvernetzte Polymere in drei Komponenten zerlegen.

$$J(t) = J_0 + J_d \cdot \psi(t) + t/\eta_0 \quad (6.5)$$

J_0 wird als der Momentanwert der Nachgiebigkeit bezeichnet. η_0 ist die Nullviskosität (zero shear viscosity) und stellt den Grenzwert der Scherviskosität für kleine Schergeschwindigkeiten dar. $\psi(t)$ ist die normierte verzögerte Kriecherholungsfunktion, die zum Zeitpunkt $t = 0$ den Wert $\psi(0) = 0$ besitzt und für sehr lange Zeit ($t = \infty$) den Wert $\psi(\infty) = 1$ annimmt. J_d ist die Normierungskonstante und wird als verzögerte Nachgiebigkeit bezeichnet. Der Term t/η_0 in Gleichung (6.5), der auch als Fließterm bezeichnet wird, nimmt linear mit der Zeit zu und ist proportional der permanenten Deformation, die während des Kriechens erzeugt wird.

Die Deformation im Kriecherholungsexperiment läßt sich durch direkte Anwendung des Superpositionsprinzips ableiten, wenn man den Spannungsverlauf von Abb. 44 zu Grunde legt. Die Scherspannung σ ist in Abb. 44 als Funktion der Zeit folgendermaßen vorgeschrieben.

$$\begin{aligned} \sigma &= 0 & \text{für } t < 0 \\ \sigma &= \sigma_0 & \text{für } 0 < t < t_0 \\ \sigma &= 0 & \text{für } t > t_0 \end{aligned} \quad (6.6)$$



b. 44 Schematische Darstellung des Kriechversuchs mit Erreichen des stationären Zustands bei t_0 und anschließender Kriecherholung für eine viskoelastische Flüssigkeit im linearen Gebiet

bei ist t_0 die Kriechzeit und $t - t_0$ wird als Erholungszeit t' bezeichnet. Setzt man Gl. (6.6) in Gl. (6.3) ein, erhält man für die Rückkehrung im Kriecherholungsexperiment:

$$\gamma_R(t) = \sigma_0 \cdot (J(t_0) + J(t') - J(t_0 + t')) \quad (6.7)$$

$$J_R(t) = \gamma_R(t) / \sigma_0 \quad (6.8)$$

bei $J_R(t)$ als Kriecherholungsnachgiebigkeit bezeichnet werden wird. Setzt man Gl. (6.5) in Gl. (6.7) ein, erhält man

$$J_R(t) = J_0 + J_d \{ \psi(t_0) + \psi(t') - \psi(t_0 + t') \} \quad (6.9)$$

Der Grenzwert der Kriecherholungsnachgiebigkeit ergibt sich für sehr lange Erholungszeiten t' mit

$$\lim_{t' \rightarrow \infty} \psi(t') = 1 \quad (6.10)$$

zu:

$$\lim_{t' \rightarrow \infty} J_R(t) = J_0 + J_d \cdot \psi(t_0) \quad (6.11)$$

Nur wenn im Kriechversuch stationäres Fließen erreicht worden ist und damit auch $\psi(t_0) = 1$ für $t_0 \rightarrow \infty$ war, gilt

$$\lim_{t' \rightarrow \infty} J_R(t) = J_0 + J_d = J_e \quad (6.12)$$

J_e wird als das stationäre Rückstellvermögen bezeichnet und ist ein Maß für die maximale Rückfederung, die man erhalten kann, wenn man sowohl das Kriechexperiment als auch das Kriecherholungsexperiment lange genug ausdehnen kann. Ansonsten ist der Verlauf der Kriecherholungskurve sowohl abhängig von der Dauer des Kriech- als auch des Kriecherholungsexperiments. Experimentell bedeutet dies, daß man die wahre Kriecherholungskurve einschließlich des stationären Rückstellvermögens J_e nur erhält, wenn der Kriechversuch bis zum Erreichen des stationären Zustands ausgedehnt wurde. Kriecherholungskurven, die gemessen werden, wenn der stationäre Zustand nicht erreicht wird, unterscheiden sich in ihrem Verlauf und liefern nicht die für das Material charakteristische Kriecherholungskurve, wie später gezeigt werden wird. Die einzige Möglichkeit zu überprüfen, ob die Bedingung des stationären Zustands erfüllt ist, ist das Kriechexperiment zu immer längeren Kriechzeiten auszudehnen und anschließend Kriecherholungsexperimente durchzuführen. Erst wenn sich durch die Verlängerung der Kriechzeit die gesamte Kriecherholungskurve nicht mehr verändert, kann man gewiß sein, daß der stationäre Zustand erreicht ist. Eine konstante Kriechgeschwindigkeit ist nur dann ein Anhaltspunkt, wenn das Verhalten des Materials bereits hinreichend charakterisiert ist. Es gibt nämlich auch Fälle, in denen eine Änderung der Kriechgeschwindigkeit innerhalb eines bestimmten Meßbereichs experimentell nicht festzustellen ist, und trotzdem der stationäre Zustand nicht erreicht wird /32,33/.

Im stationären Zustand lautet somit Gleichung (6.5):

$$J(t) = J_e + t/\eta_0 \quad (6.13)$$

Man erhält durch Differentiation nach der Kriechzeit

$$\frac{dJ(t)}{dt} = \frac{1}{\eta_0} \quad (6.14)$$

Die Gl. (6.14) läßt sich somit aus der wirklichen Endkriechgeschwindigkeit die Viskosität bestimmen. Ein anschauliches Maß für die Zeitlage, bei der der stationäre Zustand erreicht wird, liefert daher auch die Auftragung von $\log(J(t)/t)$ gegen $\log t$, in der sich der stationäre Zustand durch die Ausbildung eines konstanten Plateaus widerspiegelt. An dieser Stelle scheint es wichtig, bereits darauf hinzuweisen, daß elastische Deformationsanteile die Kriechgeschwindigkeit vor Erreichen des stationären Zustands erhöhen. Bestimmt man daher die Viskosität aus Kriechgeschwindigkeiten vor Erreichen des stationären Fließens, erhält man Werte, die fälschlicherweise zu niedrig sind. Dies wird in vielen Veröffentlichungen deutlich, bei denen die Viskositäten, die bei tiefen Temperaturen in der Nähe der Glas temperatur ($10-40^\circ\text{C} > T_g$) bestimmt worden sind, vom erwarteten Verlauf der Viskositäts-Temperatur-Beziehungen abweichen.

Um dies anschaulich zu machen, betrachten wir Abb. 45. In dieser Abbildung ist der Verlauf der Kriechnachgiebigkeit eines amorphen unvernnetzten Polymeren zwar nur schematisch dargestellt, jedoch entsprechen die den zeitlichen Nachgiebigkeiten zugehörigen Zeiten oberhalb 10^6 s zumindest näherungsweise den Zeiten, bei denen man bei der Glas temperatur den dargestellten Verlauf der Nachgiebigkeitsfunktion von PS N 7000 experimentell nachzeichnen würde, wie später gezeigt werden wird. An Hand dieser Abbildung läßt sich ersehen, daß stationäres Fließen (Steigung 1) bei der Glas temperatur erst bei ca. $2,4 \cdot 10^{11}$ s einsetzt, was stolzen siebeneinhalbtausend Jahren entspricht. Selbst wenn man berücksichtigt, daß dieses Polymer ein relativ hohes M_w von 385 kg/mol hat, läßt sich doch abschätzen, daß man bei einem Molekulargewicht von 80 kg/mol bei der Glas temperatur noch 22 Jahre warten müßte, um stationäres Fließen bei der Glas temperatur technisch erfassen zu können.

Wenn daher die Zeit um den stationären Zustand zu erreichen, zu lange ist, muß man sich einer experimentellen Technik bedienen, die Lederman et

Nachgiebigkeit für ein amorphes Polymer als Funktion der Zeit. Trotzdem liefert diese Darstellung auch ein näherungsweise quantitatives Bild über das Verhalten eines breitverteilten amorphen Polymeren mit einem Massenmittel des Molekulargewichts von 385 kg/mol (PS N 7000) bei der Glasatemperatur. Der Teil der Kurve, der über die experimentell zugängliche Grenze von 10^6 s hinausgeht wurde mit Hilfe der Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion des Fließgebiets konstruiert. Aus Gründen, die in Kürze in Erscheinung treten werden, beschreibt die dargestellte Kurve damit das Verhalten von amorphen Polymeren näherungsweise quantitativ richtig.

Schematisch ist das Bild bei sehr kleinen Zeiten, da in diesem Gebiet nicht nur eine Dispersionsstufe wie gezeichnet, sondern mehrere Stufen auftreten können, diese aber zumindest bei Polystyrol meßtechnisch im Kriechversuch auch bei sehr tiefen Temperaturen nicht zu erfassen sind.

Der Grenzwert der Nachgiebigkeit J_0

$$\lim_{t \rightarrow 0, T \rightarrow 0} J(t, T) = J_0 \quad (6.15)$$

Für sehr tiefe Temperaturen, der $5 \cdot 10^{-10}$ Pa $^{-1}$ beträgt, ist aus den Ergebnissen von Schwingungsmessungen, bei einer Temperatur von 6 Kelvin, experimentell ermittelt worden /36/. Dieser Grenzwert der Nachgiebigkeit bei sehr kurzen Zeiten wird als Momentanwert der Nachgiebigkeit bezeichnet. Das Material verhält sich wie ein harter spröder glasartiger Stoff. Molekular gesehen werden in diesem Bereich bei Anlegen mechanischer Kräfte lediglich Valenzwinkel, Valenzabstände und van der Waalsbindungen verzerrt. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, daß der Wert von J_0 in einem Kriechexperiment selbst bei einer Temperatur von flüssigem Stickstoff experimentell nicht mehr erfasst werden kann.

Ausgehend von diesem Momentanwert zeigt die Kriechfunktion mit zunehmender Zeit in der doppeltlogarithmischen Auftragung eine Reihe von Dispersionsstufen. Jede Dispersionsstufe ist der Ausdruck einer Relaxationserscheinung, die dem Auftauen eines molekularen Vorganges entspricht, der in dem Gebiet einen Beitrag zur Deformierbarkeit des Materials zu leisten beginnt.

Wenn man das Bild von links nach rechts durchläuft, dann werden die molekularen Einheiten, die an der entsprechenden Bewegung beteiligt sind, immer größer. Die kleine Dispersionsstufe bei sehr kleinen Zeiten ist bei den meisten amorphen Polymeren im Kriechversuch experimentell nicht merk-

bar. Eine Ausnahme bildet dabei PMMA, dessen Kriechkurve eine deutliche Stufe aufweist, die auch bei Messungen an unserem Institut im Temperaturbereich von -40°C bis 50°C festgestellt wurde /37/. Diese Dispersionsstufe wird als sekundärer oder β -Übergang bezeichnet und führt zu einer Erhöhung der Nachgiebigkeit um den Faktor 1,5 bis 2.

Dieser Übergang wird jedoch bei den meisten amorphen Polymeren bei dynamischen Messungen festgestellt, die häufig bei konstanter Frequenz in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt werden /38,39/. Bei diesen Untersuchungen können zudem noch mehrere andere Dispersionsstufen auftreten (γ -, δ -Übergänge). Diese Dispersionsstufen sind stets mit Bewegungen von kleinen Teilen der Polymermoleküle verknüpft, wie Drehung oder Konformationsänderungen von Seitengruppen oder kurbelartige Bewegungen von sehr kurzen Stücken der Hauptkette.

Diesen Dispersionsstufen schließt sich in der doppeltlogarithmischen Darstellung ein Plateau an, in dem die Nachgiebigkeit nahezu unabhängig von der Kriechzeit ist. Diesen Wert der Nachgiebigkeit bezeichnet man als die Glasnachgiebigkeit J_g . Meistens ist es dieser Wert J_g , der experimentell erfaßt wird, wenn man den Kriechversuch bei Temperaturen knapp unterhalb der Glastemperatur durchführt, und sich in einem Sprung wie im Schemabild 44 äußert; vorausgesetzt man kann die Spannung experimentell auch wirklich schlagartig aufbringen und die Deformation im Anfangsbereich schnell und genau genug erfassen.

Wenn man annimmt, daß intermolekulare Wechselwirkungen für die Höhe dieses Niveaus mitverantwortlich sind, ist es denkbar, daß das Niveau auch von der Dichte abhängen kann.

An den Glaszustand schließt sich ein ausgeprägtes Erweichungsgebiet an, das man als Glas-Kautschuk Übergang bezeichnet. Dabei bedeutet aber das Wort Übergang in diesem Zusammenhang keinen thermodynamischen Übergang, sondern nur die Änderung in der Größe der Eigenschaften des Materials.

Am Anfang des Glas-Kautschuk Übergangs läßt sich die Änderung der Deformation in erster Näherung linear mit der dritten Wurzel der Kriechzeit beschreiben

$$J(t) = J_A + \beta \cdot t^{1/3} \quad (6.16)$$

Dieser Beitrag wird als Andrade-Kriechen /40/ bezeichnet, dessen mole-

klare Deutung allerdings noch offen ist.

Die Dispersionsstufe des Glas-Kautschuk Übergangs erstreckt sich über bis 7 Dekaden in der Zeit und führt zu Werten der Nachgiebigkeit, die 100- bis 10 000-fache der Werte im Glaszustand erreichen können. Die Steigung der Kriechfunktion in doppellogarithmischer Auftragung ist näherungsweise konstant, aber von Polymer zu Polymer verschieden, wie später gezeigt werden wird. Damit läßt sich folgende Näherungsgleichung, für das Hauptweichungsgebiet aufstellen:

$$J(t) = a \cdot t^n \quad (6.17)$$

Der größte Teil dieses Übergangs spiegelt den Beitrag von verzögerten kooperativen Bewegungen von Polymersegmenten der Hauptketten zu der Relaxation wieder.

In diesem Bereich sind die Molekülketten bestrebt, durch strukturelle Umordnung die aufgeprägten Spannungen bis zu einem Gleichgewichtswert abzubauen. Die strukturellen Umordnungen benötigen bei Polymeren eine gewisse Zeit, um stattfinden zu können, daher ist dieser Beitrag zeitabhängig und damit verzögert auf, so daß dieser Vorgang durch eine Retardationszeit charakterisiert wird. Im Glas-Kautschukbereich können nun zunehmend Kettensegmente Umlagerungen oder Rotationsbewegungen ausführen, man spricht von Einsetzen der Mikrobrown'schen Bewegung. Die Voraussetzung für solche Umlagerungen ist allerdings, daß genügend Platz, d.h. Hohlräume oder "Löcher" vorhanden sind, in denen sich die Kettensegmente umlagern können. Diese Leerstellen oder das sogenannte "freie Volumen" ist bei Polymeren stets vorhanden, da eine dichtmöglichste Packung der Ketten durch Kettenenden, Faltung, Verschlaufungen und Kinken rein geometrisch nicht möglich ist. Erst wenn dieses freie Volumen bei der Glas-temperatur einen gewissen Wert erreicht hat, sind Umlagerungsbewegungen möglich. Überhalb der Glas-temperatur nimmt die Zahl und Größe der Leerstellen und damit das freie Volumen mit der Temperatur zu. Die Geschwindigkeit der Umlagerungsprozesse ist daher im linearen Bereich, abgesehen vom strukturellen Aufbau des Polymeren, nur eine Funktion der Temperatur.

Da alle Umlagerungsprozesse mit höherer Temperatur beschleunigt werden, werden die Retardationszeiten temperaturabhängig. Diese Annahme bildet die Grundlage für das häufig angewandte Prinzip der Zeit-Temperatur-Verschiebung, durch dessen Anwendung erst die Darstellung der Nachgiebigkeit in Bild 45 möglich wurde.

Andererseits ist die Kriechnachgiebigkeit in der Nähe der Glastemperatur stark abhängig von der Beanspruchungszeit, wie aus Abb. 45 deutlich wird. Wenn die Beanspruchungszeit viel kleiner ist, als die Zeit, die für molekulare Umlagerungen benötigt wird, verhält sich der Kunststoff hart und glasartig und zeigt eine Nachgiebigkeit der Größe J_g . Nach einer relativ langen Belastungsdauer von ca. 10^8 s, in der die Polymersegmente genügend Zeit zur Verfügung hatten, um molekulare Umlagerungen durchzuführen, verhält sich der Kunststoff wie ein Gummi.

An das Erweichungsgebiet schließt sich der gummielastische Zustand an, in dem die Kriechfunktion in doppeltlogarithmischer Auftragung annähernd horizontal verläuft. Es bildet sich das sogenannte gummielastische Plateau mit einer Nachgiebigkeit in der Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-5} Pa $^{-1}$ aus. Dabei ist die Höhe des Plateaus, die als J_N bezeichnet wird, unabhängig vom Molekulargewicht. Die Ausbildung eines gummielastischen Plateaus kommt durch die Anwesenheit von Verschlaufungen der Moleküle zustande, die vorübergehend denselben Effekt haben (transient network) wie permanente Vernetzungspunkte. Die Verschlaufungskonzentration bzw. das Molekulargewicht zwischen den Verschlaufungen, die mit Hilfe der Theorie der Kautschukelastizität berechnet werden können, sind für ein Polymer wichtige und aussagekräftige Konstanten.

Der molekulare Vorgang, der der Deformation im gummielastischen Zustand zugrunde liegt, ist die Gestaltsänderung der Fadenmoleküle unter dem Einfluß der mechanischen Kräfte. Da in diesem Bereich die Mikrobrown'sche Bewegung voll wirksam ist, erlauben die Rotations- und Umlagerungsmöglichkeiten der Kettensegmente und Seitenketten, daß die Moleküle unter Belastung eine gestreckte Gestalt annehmen können. Die Größe der Gestaltsänderung wird allerdings durch die Entropiekräfte der Wärmestöße behindert, die die orientierten Moleküle in ihre isotrope Gestalt zurückzutreiben suchen. Hierbei ist anzumerken, daß diese Vorstellungen von idealisierten Bedingungen ausgehen, wie sie nur bei einem permanenten Netzwerk bei Elastomeren vorliegen.

Wie später gezeigt werden wird, gehorcht das Verhalten eines temporären Netzwerks bei amorphen Polymeren diesen Gesetzmäßigkeiten nur annähernd.

An das gummielastische Plateau schließt sich bei sehr langen Zeiten im Kriechversuch das Fließgebiet an, in dem die Nachgiebigkeit wieder stark ansteigt. Im Fließgebiet gilt

$$J(t) \sim t/\eta_0 \quad (6.18)$$

so daß die Steigung der Kriechfunktion in doppelt logarithmischer Auftragung den Wert 1 besitzt.

Die Zeitlage des Fließprozesses ist abhängig vom Molekulargewicht und verschiebt sich mit zunehmendem Molekulargewicht zu längeren Zeiten, wobei sich das gummielastische Plateau stärker ausbildet.

Der molekulare Vorgang in diesem Bereich ist ein Lösen der Verschlaufungen des Netzwerks, so daß die einzelnen Ketten unter dem Einfluß äußerer Kräfte voneinander abgleiten, d.h. translatorische Bewegungen ausführen können.

Die Nachgiebigkeit $J_R(t)$, die im Kriecherholungsexperiment erhalten wird und in Abb. 45 als gestrichelte Linie eingezeichnet ist, weicht im Laufe der Zeit von der Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ ab und strebt für sehr lange Zeiten dem stationären Grenzwert J_e zu. Aus Abb. 45 ist ersichtlich, daß sich im Verlauf der Kriecherholungsnachgiebigkeit zwischen dem Wert J_N und J_e eine zweite Dispersionsstufe ausbildet, die als Verschlaufungsübergang bezeichnet wird.

Die Stufenhöhe dieses zweiten Übergangs ist extrem abhängig von der Breite der Molekulargewichtsverteilung, aber unabhängig vom Molekulargewicht /41/. Das Verhältnis J_e zu J_N kann bei breitverteilten Polymeren ein Ausmaß von 10 bis 1000 erreichen, während es bei vielen engverteilten Polymeren nur noch ungefähr zwei bis drei ausmacht. Für engverteilte anionische Polystyrole mit Molekulargewichten größer als $1 \cdot 10^2$ kg/mol nimmt J_e unabhängig vom Molekulargewicht den Wert von $1,5 \cdot 10^{-5}$ Pa⁻¹ an.

Bei breitverteilten Polymeren scheint der Anstieg zur Enddispersionsstufe wiederum dem Gesetz des Andrade-Kriechens (Gl.(6.6)) zu gehorchen.

Auf den molekularen Mechanismus, der in diesem Gebiet oberhalb des Glas-Kautschuk Übergangs vorliegt, wird später bei der Diskussion der Versuchsergebnisse an PS N 7000 näher eingegangen.

7. Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse an PS N 7000

7.1 Nachgiebigkeitsverhalten von PS N 7000

Nach zahlreichen Eichmessungen an rein viskosen Stoffen wurden zunächst Messungen an PS N 7000 durchgeführt. Dieses technische Polystyrol wurde im gesamten Nachgiebigkeitsgebiet vom Glas-Kautschuk Übergang bis ins Schmelzgebiet untersucht. In Abb. 46 ist der Verlauf der Nachgiebigkeit in Abhängigkeit von der Kriechzeit in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt. Der Temperaturbereich erstreckt sich von 95 °C bis 170 °C.

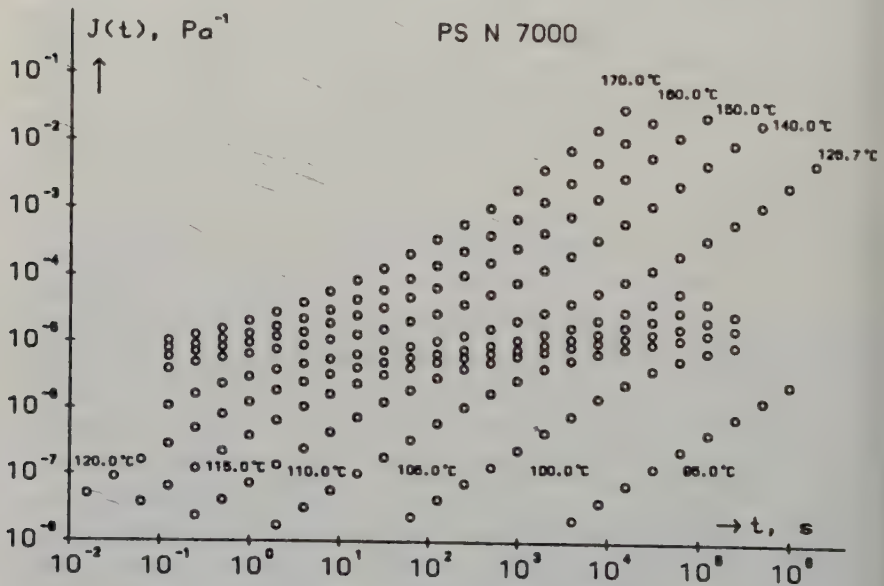


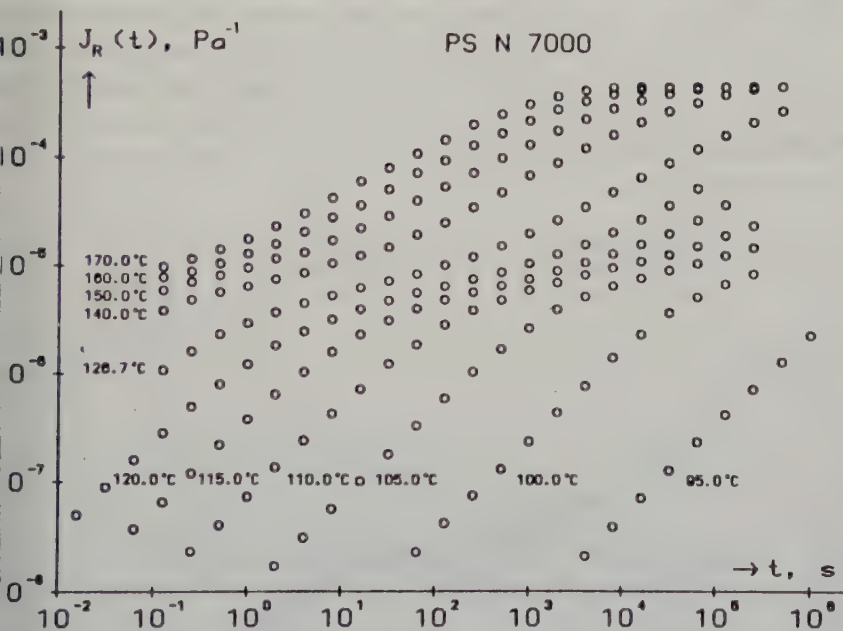
Abb. 46 Verlauf der Kriechnachgiebigkeit von PS N 7000 als Funktion der Zeit in doppeltlogarithmischer Auftragung

Die eingezeichneten Symbole entsprechen den Originalmeßpunkten und illustrieren deutlich den Wert der aufgebauten Meßanordnung, mit der es möglich ist, einen sehr großen Bereich in der Nachgiebigkeit, in der Kriechzeit und in der Temperatur zu überdecken. Begrenzt wird das Meßgebiet im unteren Bereich durch die, durch die Probendimensionen und das maximal zur Verfügung stehende Moment, bedingte Auflösung. Nach oben hin

nd dem Meßbereich prinzipiell keine Grenzen gesetzt. (Bei viskosen Flüssigkeiten wurden Nachgiebigkeiten bis zu 10^1 Pa^{-1} gemessen). Der Temperaturbereich kann sich darüber hinaus von Raumtemperatur bis hin zur Ersetzungstemperatur der meisten Polymere erstrecken.

Bei PS N 7000 erstreckt sich die Nachgiebigkeit über nahezu sieben Dekaden, von 10^{-8} Pa^{-1} bis hin zu 10^{-1} Pa^{-1} . Diese Darstellung illustriert, daß mit dieser Apparatur eine zehnmillionenfache Änderung der Nachgiebigkeit sehr genau gemessen werden kann. Dabei überstreichen die Kurven einen Zeitbereich von mehr als sieben (!) Dekaden, von kleinerer zehntel Sekunde bis zu einem Monat.

Bei den tiefen Temperaturen ist deutlich das Erweichungsgebiet zu erkennen, daß sich in einem steilen Anstieg mit konstanter Steigung bemerk-



47 Verlauf der Kriecherholungsnachgiebigkeit von PS N 7000 als Funktion der Zeit in doppeltlogarithmischer Auftragung

macht. Bei der Nachgiebigkeitskurve von 100 °C deutet sich bei sehr langen Zeiten bereits der Beginn des gummielastischen Plateaus an, das mit zunehmender Temperatur immer ausgeprägter wird. Bei der Kriechkurve bei 126,7 °C beginnt sich dann bei langen Zeiten der Fließterm bemerkbar zu machen. Mit weiter zunehmender Temperatur wird der erfaßte Teil des

gummielastischen Plateaus zunehmend kürzer und der viskose Beitrag zur Kriechdeformation beginnt schon bei kurzen Zeiten zu überwiegen.

In Abb. 47 ist die Kriecherholungsnachgiebigkeit von PS N 7000 bei denselben Temperaturen wie im Kriechexperiment dargestellt. Die Kurven von 95 °C bis 120 °C entsprechen den im Kriechversuch erhaltenen Nachgiebigkeiten. Da bei diesen Temperaturen der viskose Beitrag im gemessenen Zeitintervall zu vernachlässigen ist, läßt sich abschätzen, daß diese Kurven mit den Kriecherholungskurven identisch sein müssen. Stichprobenartig durchgeführte Kriecherholungsexperimente in diesem Temperaturgebiet haben dies kürzlich auch bewiesen.

In dieser Abbildung erkennt man deutlich zwei Dispersionsstufen im Verlauf der Kriecherholungsnachgiebigkeit. Der Dispersionsstufe des Glas-Kautschuk Übergangs folgt oberhalb des gummielastischen Plateaus eine weitere ausgeprägte Dispersionsstufe, die einem Grenzwert zustrebt. Diese Dispersionsstufe wird als Verschlaufungsübergang (network transition) bezeichnet; er strebt bei langen Zeiten einem stationären Zustand der Kriecherholungsnachgiebigkeit J_e von $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ zu, der sich als temperaturunabhängig erweist.

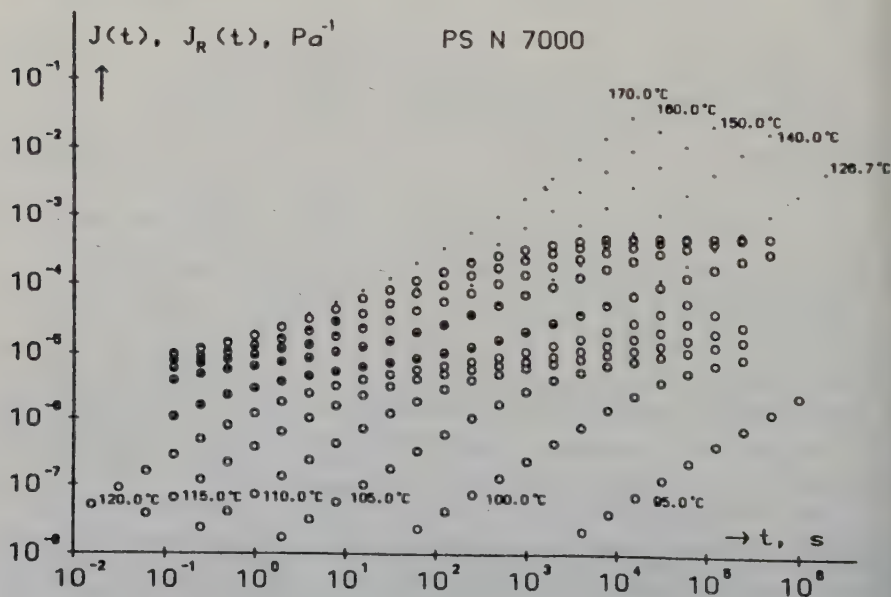
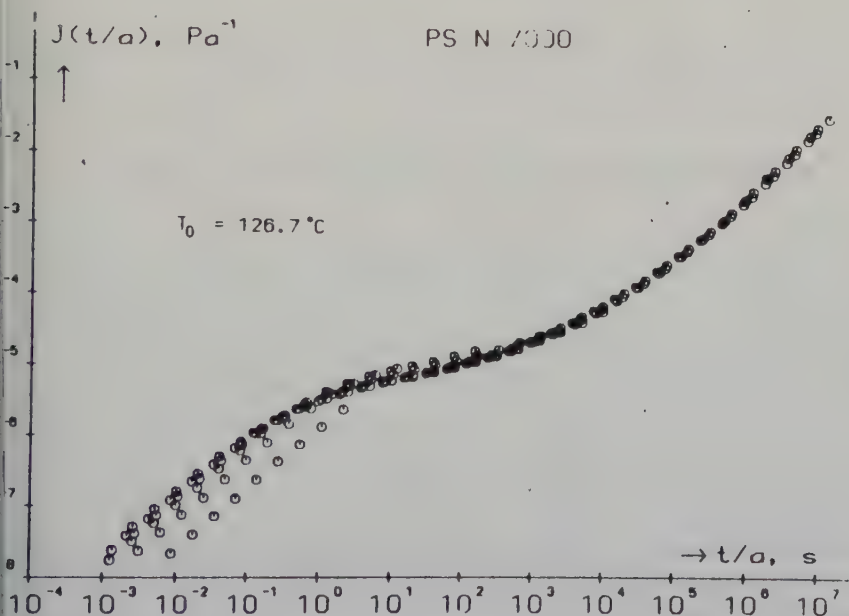


Abb. 48 Verlauf der Kriecherholungsnachgiebigkeit (O) und der Kriechnachgiebigkeit (.) von PS N 7000 in doppeltlogarithmischer Auftragung

Um den unterschiedlichen Verlauf der Kriech- und Kriecherholungsnachbiegkeit bei hohen Temperaturen zu verdeutlichen, sind in Abb. 48 $J(t)$ und $J_R(t)$ zusammen dargestellt. Man erkennt, daß für die Temperaturen 126,7 °C bis 160 °C die beiden Kurven im Anfangsbereich zusammenfallen. Bei sich der Fließterm erst bei längeren Zeiten bemerkbar macht. Dabei schiebt sich das Gebiet, bei dem der Fließterm überwiegt, mit höheren Temperaturen zu immer kürzeren Zeiten, bis bei 170 °C keine Überlappung der beiden Kurven mehr zu erkennen ist.

Diese Darstellungen machen deutlich, daß bei diesem Polymer sicherlich ein molekularer Mechanismus für die gezeigten viskoelastischen Eigenschaften verantwortlich ist. Daher sollte man erwarten, daß sich das Polymer nicht mehr thermorheologisch einfach verhält [42], falls jeder molekulare Mechanismus seine eigene Temperaturabhängigkeit hat. Dies würde bedeuten, daß sich die gezeigten Nachgiebigkeitskurven nicht mit einem einzigen Verschiebungsgesetz auf eine Bezugskurve bei einer Referenztemperatur reduzieren lassen. Daß dies so ist, zeigt ein Blick auf



49: Masterkurve von PS N 7000 bei 126,7 °C, konstruiert mit Hilfe der Verschiebungsfunktion des Fließgebietes

Abb. 49, in der alle Nachgiebigkeitskurven auf die Reduktionstemperatur $126,7^{\circ}\text{C}$ mit einem einzigen Verschiebungsgesetz verschoben worden sind. Das Verschiebungsgesetz wurde aus den im Temperaturbereich von $126,7^{\circ}\text{C}$ bis 170°C gemessenen Viskositäten bestimmt und analytisch in den Temperaturbereich von 90°C bis 120°C extrapoliert. Abb. 46 zeigt deutlich, daß durch eine einfache Superposition der Resultate keine einheitliche Masterkurve bei $126,7^{\circ}\text{C}$ erhalten werden kann, so daß das viskose Fließen, das zur gesamten Nachgiebigkeit beiträgt, eine andere Temperaturabhängigkeit besitzen muß, als der Glas-Kautschuk Übergang. Bei langen Zeiten fallen die Nachgiebigkeiten zusammen, da hier der viskose Beitrag bestimmend ist. Im Glas-Kautschuk Übergang dagegen sind die Kriechkurven bis zu einer Dekade gegeneinander verschoben. Auffallend ist zudem ein anormales Verhalten im Anfangsbereich des gummielastischen Plateaus. Zwar ließe sich durch rein empirische horizontale und vertikale Verschiebung eine sogenannte Masterkurve konstruieren, bei der sich alle Meßkurven überlappen, jedoch würde diese völlig irreführende Informationen liefern.

Aufgrund dieser Überlegungen werden im folgenden Abschnitt die einzelnen viskoelastischen Prozesse wie Glas-Kautschuk Übergang, Verschlaufungsübergang und Fließgebiet zunächst getrennt behandelt und anschließend wird versucht, charakteristische und aussagekräftige Masterkurven zu erstellen, die die gesamten viskoelastischen Eigenschaften richtig wiedergeben.

Zeit-Temperaturverschiebung für thermorheologisch einfache Stoffe

In vielen Fällen läßt sich die Temperaturabhängigkeit linear viskoelastischer Stofffunktionen von Polymeren mit Hilfe eines Zeit-Temperaturverschiebungssprinzips beschreiben. Bei einer solchen Beschreibung wird angenommen, daß sich alle Retardationszeiten bei einer Temperaturänderung im gleichen Verhältnis ändern. Deshalb bewirkt eine Änderung der Temperatur eine horizontale Verschiebung der Lage der Nachgiebigkeitskurven in der doppeltlogarithmischen Auftragung. Dabei bleibt in erster Näherung die Form der Kurven der Nachgiebigkeiten erhalten, wenn man diese über die logarithmische Zeitachse aufträgt.

An die Stelle der dreidimensionalen Betrachtung der Nachgiebigkeit als Funktion von Zeit und Temperatur, $J(t, T)$, tritt somit nur noch die Nachgiebigkeit als Funktion einer reduzierten Zeit $x = t/a$ bei der Bezugstemperatur T_0 , $J(x, T_0)$ und ein Zeit-Temperatur Verschiebungsfaktor $a(T, T_0)$. Der Logarithmus dieses Faktors, $\log a$, wird als Zeit-Temperatur-Verschie-

ungsfunktion bezeichnet und ist gleich der Verschiebung entlang der logarithmischen Zeitachse, die nötig ist, um eine Kurve bei einer beliebigen Temperatur T mit einer willkürlich gewählten Referenzkurve, die bei T_0 gemessen wurde, zur Deckung zu bringen. Die mathematische Fassung des Zeit-Temperatur Verschiebungsprinzips lautet somit

$$J(t, T) = J(x, T_0) = J_{T_0}(x) \quad (7.1)$$

it

$$x = t/a \quad (7.2)$$

In diesem Zusammenhang taucht die Frage auf, inwieweit auch eine vertikale Verschiebung, d.h. entlang der Nachgiebigkeitsachse erforderlich ist, um Masterkurven zu konstruieren.

Für Flüssigkeiten und Polymere in Lösung findet man experimentell, daß zur Reduktion der Daten sowohl ein vertikaler Verschiebungsfaktor V als auch ein horizontaler Verschiebungsfaktor a erforderlich ist.

Dann gilt zunächst allgemein für den Zusammenhang zwischen der dynamischen Speichernachgiebigkeit $J'(\omega, T_0)$ und der dynamischen Verlustnachgiebigkeit $J''(\omega, T_0)$ bei einer Referenztemperatur T_0 und den dazugehörigen Nachgiebigkeiten bei einer beliebigen Temperatur, T

$$J'(\omega, T) = V \cdot J'(y, T_0) \quad (7.3)$$

nd

$$J''(\omega, T) = V \cdot J''(y, T_0) \quad (7.4)$$

it

$$y = a(T, T_0) \cdot \omega \quad (7.5)$$

abei sind V und a Funktionen von T und T_0 .
Im Grenzfall niedriger Frequenzen gilt:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} J'(\omega, T) = J'_F(\omega, T) = J_e(T) \quad (7.6)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \omega J''(\omega, T) = \omega J_F''(\omega, T) = \frac{1}{\eta_0(T)} \quad (7.7)$$

Dabei steht der Index F für Fließgebiet, $J_e(T)$ ist das stationäre Rückstellvermögen und $\eta_0(T)$ die Nullviskosität bei der Temperatur T. Einsetzen von (7.6) in (7.3) und (7.7) in (7.4) liefert folgende Beziehungen für die Verschiebungskonstanten V und a:

$$V = \frac{J_e(T)}{J_e(T_0)} \quad (7.8)$$

und

$$a = V \cdot \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \cdot \frac{J_e(T)}{J_e(T_0)} \quad (7.9)$$

Üblicherweise wird der Ausdruck $J_e(T)/J_e(T_0)$ bei verdünnten Lösungen von Polymeren durch den Ausdruck $V = T_0/T$ ersetzt. Ferry /43/ hat darauf hingewiesen, daß die viskoelastischen Mechanismen bei verdünnten Lösungen rücktreibende Kräfte beinhalten. Da diese Kräfte entropischer bzw. gummielastischer Natur und damit proportional der absoluten Temperatur sind, hat es sich bei der Durchführung der Zeit-Temperaturverschiebung für nötig erwiesen, das Verhältnis der absoluten Temperaturen einzuführen.

Für konzentrierte Lösungen und Schmelzen wird stattdessen häufig der Ausdruck $V = \rho_0 T_0 / \rho T$ benutzt, wobei ρ_0 die Dichte des Materials bei der Referenztemperatur T_0 und ρ die Dichte bei der jeweiligen Temperatur T ist /44/. Auch diese Substitution läßt sich mit vielen molekularen Theorien über das linear viskoelastische Verhalten von Polymerlösungen, wie z.B. der Theorie von Rouse /45/ in Einklang bringen, die für das stationäre Rückstellvermögen von Lösungen eine umgekehrte Proportionalität zu $(\rho \cdot T)$ fordert.

Für ungelöste Polymere hat sich allerdings gezeigt, daß eine solche vertikale Verschiebung im üblichen Meßgebiet nicht geeignet ist /26,46/. Dies gilt mit Sicherheit, wie ein Blick auf Gleichung (7.8) zeigt, in einem Temperaturgebiet, in dem J_e unabhängig von der Temperatur ist.

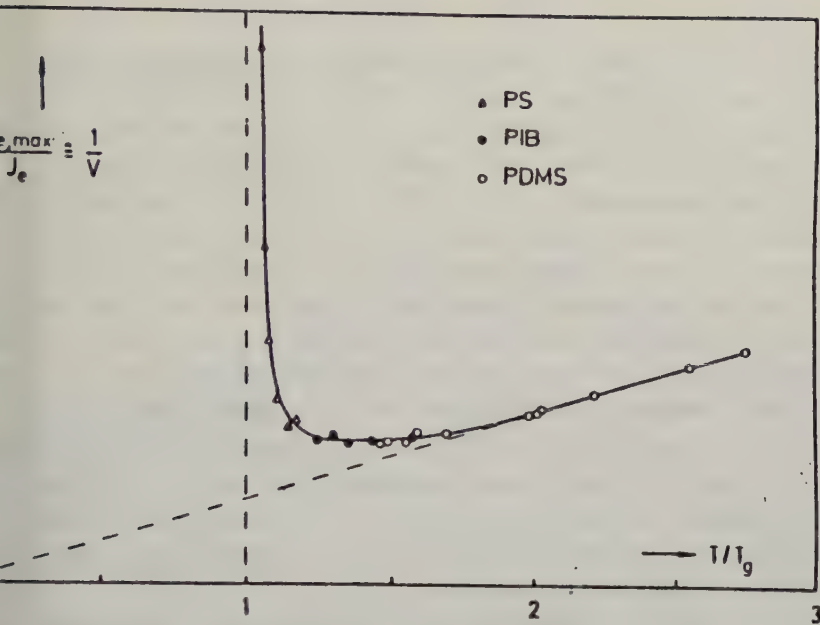


Abb. 46. Kehrwert des normierten stationären Rückstellvermögens in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur nach /46/.

Man hat sich gezeigt, daß J_e in der Nähe der Glas-temperatur sogar mit zunehmender Temperatur stark abnehmen kann /46/. Dies zeigt Abb. 50, in der der Kehrwert des normierten stationären Rückstellvermögens als Funktion der reduzierten absoluten Temperatur für drei amorphe Polymere aufgetragen ist. Erst bei Temperaturen, die doppelt so hoch sind wie die Glas-temperatur, wird die erwartete Proportionalität des Kehrwerts des stationären Rückstellvermögens mit T beobachtet. Obwohl diese eingezeichneten Punkte den tatsächlichen Meßpunkten entsprechen, müssen natürlich nicht alle Meßpunkte quantitativ genau diesem Kurvenverlauf entsprechen. Was mit Abb. 47 gezeigt werden soll, ist die Tatsache, daß das stationäre Rückstellvermögen in einem genügend großen Temperaturbereich unterschiedliches Verhalten zeigt, was aber bis jetzt an einem einzigen Polymer experimentell nicht gezeigt werden konnte.

Im dem üblichen Temperaturbereich zwischen $T/T_g = 1,2$ und 2 ist jedoch das stationäre Rückstellvermögen nahezu unabhängig von der Temperatur, so daß keine Notwendigkeit besteht, eine vertikale Verschiebung durchzuführen. Wenn bei PS N 7000 das stationäre Rückstellvermögen unabhängig von der Temperatur immer einen konstanten Wert von $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ annimmt, wird

auch bei der später gezeigten Zeit-Temperaturverschiebung auf eine Reduzierung der Nachgiebigkeit verzichtet.

Diese anormale Temperaturabhängigkeit scheint eng in Beziehung zu stehen mit den unterschiedlichen Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetzen für die Viskosität und den Glas-Kautschuk Übergang, wie später gezeigt werden wird. Die übliche vertikale Verschiebung ist vor allem dann nicht anwendbar, wenn mehr als eine einzige Zeit-Temperatur-Verschiebung nötig ist /41,46/. Die vorangegangenen Überlegungen werden durch Messungen an Lösungen von Polystyrol in Tricresylphosphat /33,47,48/ untermauert, in denen bei hochkonzentrierter Lösung und beim reinen Polymeren zwei unterschiedliche Zeit-Temperatur-Verschiebungen für das Erweichungsgebiet und das Fließgebiet gefunden werden. Mit abnehmender Konzentration wird der Unterschied zwischen den Temperaturabhängigkeiten immer geringer bis sie schließlich ineinander übergehen. In diesem Fall zeigen die Autoren, daß der Reduktionsfaktor $\rho_0 \cdot T_0 / \rho \cdot T$ entlang der Nachgiebigkeitsachse bei einer Zeit-Temperaturverschiebung benötigt wird.

Auf der anderen Seite ist bekannt, daß sich das stationäre Fließen von Polymerschmelzen auch nach einer vertikalen Verschiebung mit einer einfachen Zeit-Temperatur Verschiebung beschreiben läßt. Dies erscheint allerdings nicht verwunderlich, da die Nachgiebigkeiten in der doppelt-logarithmischen Auftragung eine konstante Steigung von eins besitzen, so daß die vertikale Verschiebung einfach einer horizontalen Verschiebung auf der Zeitachse um denselben Faktor ohne Änderung der Form der Kriechkurve entspricht.

Nach Gl. (7.9) lautet der Zusammenhang zwischen der Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion der reduzierten Nachgiebigkeit $\log a$ und der Temperaturabhängigkeit der Viskosität:

$$\log a(T, T_0) = \log(\eta_0(T)/\eta_0(T_0)) + \log V(T, T_0) \quad (7.10)$$

Im Folgenden wird daher zunächst auf das Fließverhalten von PS N 7000 eingegangen.

7.2 Fließverhalten

In Abb. 51 ist die Kriechnachgiebigkeit von PS N 7000 oberhalb des Glas-Kautschuk Übergangs in einem vergrößertem Maßstab dargestellt. Die Kriechnachgiebigkeit ändert sich dabei über 5 Dekaden von 10^{-6} Pa^{-1} bis

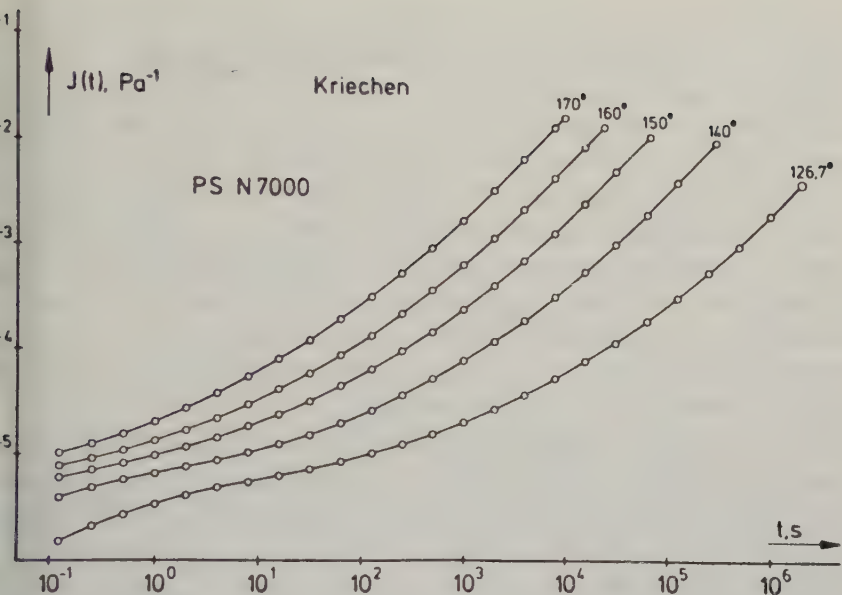


Abb. 51 Verlauf der Kriechnachgiebigkeit von PS N 7000 als Funktion der Zeit im Fließgebiet in doppeltlogarithmischer Auftragung

Pa^{-1} .

Die in Abb. 51 dargestellten Kriechkurven sind prinzipiell immer aus zwei Messungen zusammengesetzt, die im folgenden als "Kurzzeit-" und "Langzeitmessungen" bezeichnet werden. Der Grund hierfür ist die Forderung, daß alle Resultate, vor allem auch die sich den Kriechversuchen anschließenden Kriecherholungsmessungen in einem Bereich erhalten werden, der linear viskoelastisches Verhalten widerspiegelt. Um die Linearität zu überprüfen, wurde bei den meisten Temperaturen der Einfluß der Scherspannung auf den Verlauf der Kriechnachgiebigkeit durch Anlegen verschiedener Momente untersucht. Dabei wurden die Drehmomente im Bereich von $2 \cdot 10^{-6} \text{ Nm}$ bis $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}$ variiert. Dies entspricht bei der eingesetzten Probengeometrie einer Änderung in der maximalen Spannung von 14 Pa auf 160 Pa. Dabei ergab sich keine systematische Änderung der erhaltenen Resultate, die ein nichtlineares Verhalten andeuten würden. Zusätzlich wurde trotzdem darauf geachtet, daß bei den späteren Langzeitmessungen eine Deformation von 50 % nicht wesentlich überschritten wird. Aus diesem Grund wurden die Langzeitmessungen mit einem relativ geringen Drehmoment

durchgeführt. Dieses Vorgehen hat aber sehr kleine Scherwinkel im Anfangsbereich der Messung zur Folge, so daß die Auflösung des Meßsignals sehr gering ist. Daher wurden zusätzlich bei jeder Temperatur Kurzzeitmessungen mit einem höheren Drehmoment durchgeführt. Für den Verlauf der verschiedenen Scherwinkel und ihre unterschiedliche Auflösung sei noch einmal an Abb. 14 erinnert, in der zwei Originalkurven für eine Kurzzeit- und eine Langzeitmessung gezeigt sind. Es zeigte sich für alle Temperaturen eine sehr gute Übereinstimmung der Resultate der Kurven aus Kurzzeit- und Langzeitmessungen in einem relativ breiten Überlappungsbereich. Zusätzlich wurden, bis auf die bei $126,7^{\circ}\text{C}$ durchgeführten Messungen, bei jeder Temperatur mindestens zwei Messungen durchgeführt. Auch hier zeigte sich eine gute Übereinstimmung der einzelnen Messungen.

Wenn dieser experimentelle Aufwand, vor allem hinsichtlich der Zeitdauer, auch manchem Leser ungewöhnlich erscheinen mag, gibt er uns doch zum einen die Sicherheit, die Resultate im linear viskoelastischen Bereich erhalten zu haben, zum anderen auch Vertrauen in die Aussagekraft der erhaltenen Resultate.

Die Kriechmessung für die Temperatur von $126,7^{\circ}\text{C}$ wurde nicht bis zum Erreichen des stationären Zustands ausgedehnt, da dies mehr als 10^6 s erfordert hätte. Die letzten drei Punkte dieser Kriechkurve wurden nicht durch eine direkte Kriechmessung erhalten. Vielmehr wurde mit der Leaderman Technik /35/ die Viskosität bei $126,7^{\circ}\text{C}$ bestimmt und daraus die Nachgiebigkeitswerte unter Vernachlässigung des elastischen Anteils berechnet.

Die sogenannte Leaderman Technik hat den Vorteil, daß sie erlaubt, das Erreichen des stationären Deformationszustands in experimentell vertretbarer Zeit zu erreichen. Dieser Technik liegt die Idee zugrunde, daß ein stationärer Deformationszustand, der sich einmal bei einer Temperatur eingestellt hat, auch dann erhalten bleibt, wenn man die Temperatur der Probe unter angelegter Spannung ändert. Experimentell bedeutet dies, daß man bei einer höheren Temperatur bis zum Erreichen des stationären Zustands belastet und dann mit angelegter Spannung auf die Meßtemperatur abkühlt. Aus der dann resultierenden, wiederum konstanten Deformationsgeschwindigkeit bei der tieferen Temperatur kann die Viskosität bestimmt werden. Dies läßt sich im Prinzip zu immer tieferen Temperaturen fortsetzen /46,49,50/. Da die angelegte Spannung dabei erhalten bleibt und damit keine Erholung der stationären elastischen Deformation stattfindet, kann dadurch auf die langandauernde und zudem nur experimentell zu überprüfende Wiedereinstellung des erneuten stationären Zustands verzichtet werden.

Die Kriechnachgiebigkeit zeigt den weithin bekannten charakteristischen Verlauf der Abhängigkeit von der Temperatur und der Kriechzeit. Bei kurzen Zeiten und vor allem bei den tiefsten Temperaturen ist noch das gummielastische Plateau zu sehen. Im Fließgebiet nimmt die Kriechnachgiebigkeit proportional mit der Kriechzeit zu, was sich in der doppeltlogarithmischen Steigung eins äußert. Dividiert man in diesem Gebiet die Kriechnachgiebigkeit durch die Kriechzeit sollte ein Langzeitgrenzwert erhalten werden, der gleich dem Kehrwert der Newton'schen Viskosität η_0 ist.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{J(t)}{t} = \frac{1}{\eta_0} \quad (7.11)$$

In Abb. 52 ist $J(t)/t$ logarithmisch in Abhängigkeit vom Logarithmus der

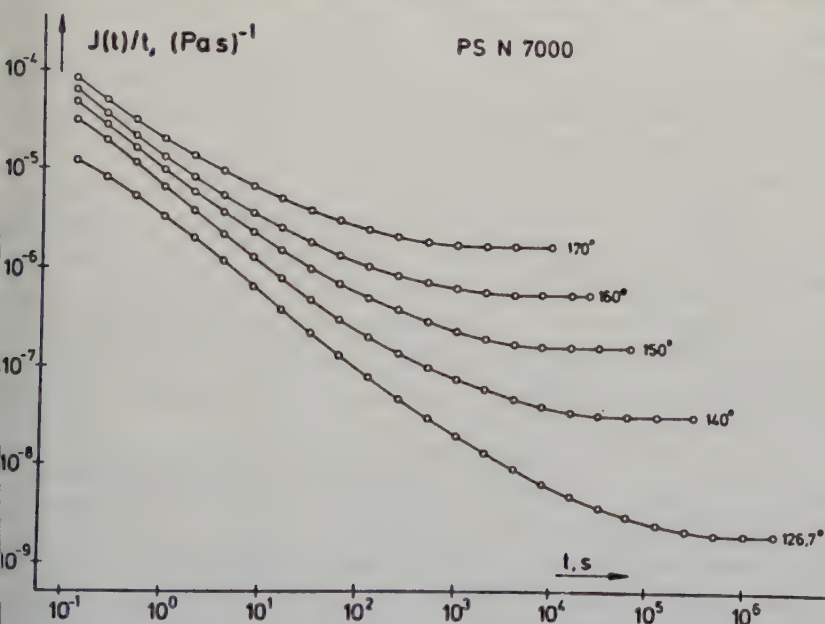


Abb. 52 Doppeltlogarithmische Auftragung von $J(t)/t$ gegen die Kriechzeit von PS N 7000

Zeit aufgetragen. Man erkennt, daß der Quotient $J(t)/t$ solange mit Zeit abnimmt, bis das stationäre Fließgebiet erreicht ist. Diese Bildung illustriert deutlich den zeitlichen Aufwand, der nötig ist, um wahre Nullviskosität der Polymerschmelze bei relativ niedrigen

Temperaturen zu erhalten. Abb. 52 zeigt auch, daß bei diesem Material die Nullviskosität bei Temperaturen unterhalb 120°C unter normalen experimentellen Bedingungen nicht bestimmt werden kann, wenn man von der Leaderman Technik absieht.

Weiterhin wird deutlich, daß die, vor Erreichen des stationären Zustandes vorhandene, elastische Komponente die Kriechgeschwindigkeit erhöht, so daß die Viskositäten, die aus Messungen der Kriechgeschwindigkeit erhalten werden, ab $\eta_0 = 10^{10}$ Pas, selbst bei kleinen Molekulargewichten, mit Vorsicht zu betrachten sind (Ausnahme Leaderman Technik) und daher auch in den meisten Fällen in der Nähe der Glas temperatur vom erwarteten Verlauf abweichen.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die Deformationsgeschwindigkeiten bei den einzelnen Temperaturen, da ja η_0 als der Grenzwert bei sehr niedrigen Schergeschwindigkeiten definiert ist. Die größte Deformationsgeschwindigkeit bei 170°C beträgt $4,62 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, fällt auf $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bei 150°C ab, bis sie bei $126,7^{\circ}\text{C}$ nur noch $3,27 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ beträgt. Rechnet man nun die Kriechgeschwindigkeit bei $126,7^{\circ}\text{C}$ im Zeitintervall um den Meßpunkt bei $5,5 \cdot 10^4 \text{ s}$ aus, ergibt sich immer noch eine sehr kleine Deformationsgeschwindigkeit von ca. $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aus der Auftragung in Abb. 52 ist aber deutlich zu erkennen, daß trotz dieser sehr kleinen Deformationsgeschwindigkeit der Grenzwert noch nicht erreicht ist und die Kriechgeschwindigkeit durch den elastischen Anteil noch immer erhöht wird. Selbst bei 150°C beträgt die Kriechgeschwindigkeit im Zeitintervall zwischen den Meßpunkten bei 128 s und 258 s näherungsweise nur $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, wobei aber auch hier die elastische Komponente noch wesentlichen Einfluß hat.

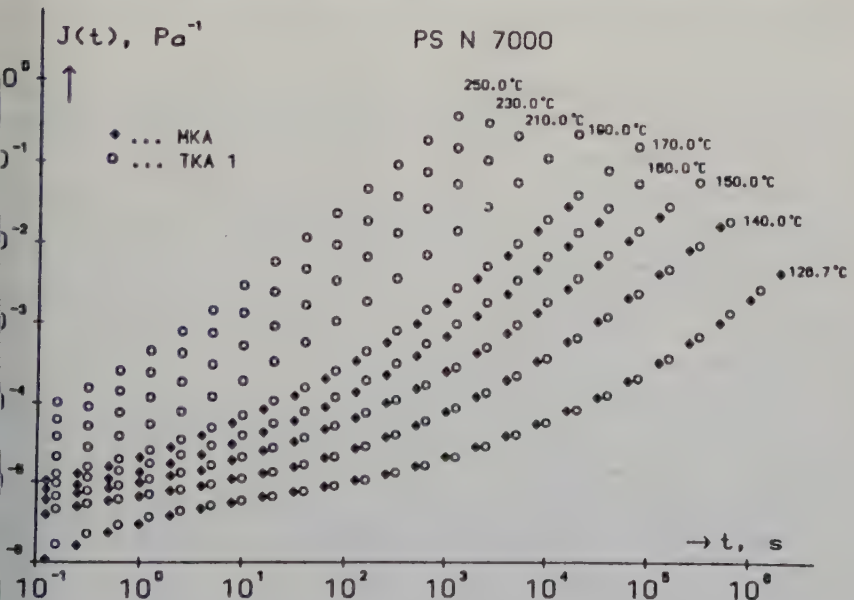
Es zeigt sich damit deutlich, daß man trotz Deformationsgeschwindigkeiten von 10^{-5} oder 10^{-6} s^{-1} nicht sicher sein kann, ob der Grenzwert der Deformationsgeschwindigkeit, der die Nullviskosität η_0 in Scherung definiert, auch wirklich erreicht ist. Beachtet man diese Definition von η_0 nicht, erhält man Werte der Viskosität, die wesentlich zu niedrig liegen, vor allem dann, wenn die Schmelze hochelastische Anteile besitzt.

In Tabelle 4 sind die nach Gleichung (7.11) bestimmten Viskositäten und die entsprechenden Deformationsgeschwindigkeiten bei den einzelnen Meßtemperaturen aufgeführt.

0. 4: Newton'sche Viskosität η_0 und Endwert der Deformationsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Meßtemperaturen

$T, ^\circ\text{C}$	η_0, Pas	$\dot{\gamma}, \text{s}^{-1}$
126,7	$5,07 \cdot 10^8$	$3,27 \cdot 10^{-7}$
140	$3,05 \cdot 10^7$	$1,92 \cdot 10^{-6}$
150	$5,88 \cdot 10^6$	$6,87 \cdot 10^{-6}$
160	$1,70 \cdot 10^6$	$2,38 \cdot 10^{-5}$
170	$5,52 \cdot 10^5$	$4,62 \cdot 10^{-5}$

Die Messungen im Temperaturbereich von 126,7 °C bis 170 °C erscheinen reichend, um das Fließverhalten dieses technischen Polystyrols zu



53 Verlauf der Kriechnachgiebigkeiten von PS N 7000 als Funktion Zeit im Fließgebiet in doppeltlogarithmischer Auftragung (♦ MKA, ○ TKA 1)

charakterisieren, zumal die Messungen der Kriechnachgiebigkeit an dem magnetischen Kriechapparat (MKA) mit Messungen von Kriechnachgiebigkeiten bis auf wenige Prozente übereinstimmen, die an einem, ebenfalls vom Verfasser dieser Arbeit aufgebauten, Torsionskriechapparat (TKA 1) durchgeführt wurden. Dies wird deutlich, wenn die Kriechnachgiebigkeiten, die an den beiden Torsionskriechapparaturen erhalten wurden, gemeinsam in einem Bild dargestellt werden, wie dies in Abbildung 53 geschehen ist.

Die Torsionskriechapparatur 1 erlaubt zwar ebenfalls relativ genaue und befriedigende Nachgiebigkeitsmessungen, ist jedoch nicht für Kriecherholungsmessungen geeignet.

Da die Ergebnisse, die an der Torsionskriechapparatur 1 erhalten wurden, in verschiedenen Veröffentlichungen /11,12,51/ verwendet werden, soll zumindest das Meßprinzip und technisch interessante Details dieser Torsionskriechapparatur im Anhang kurz erläutert werden, zumal auch der experimentelle Aufbau viel Sorgfalt und Zeit in Anspruch genommen hat.

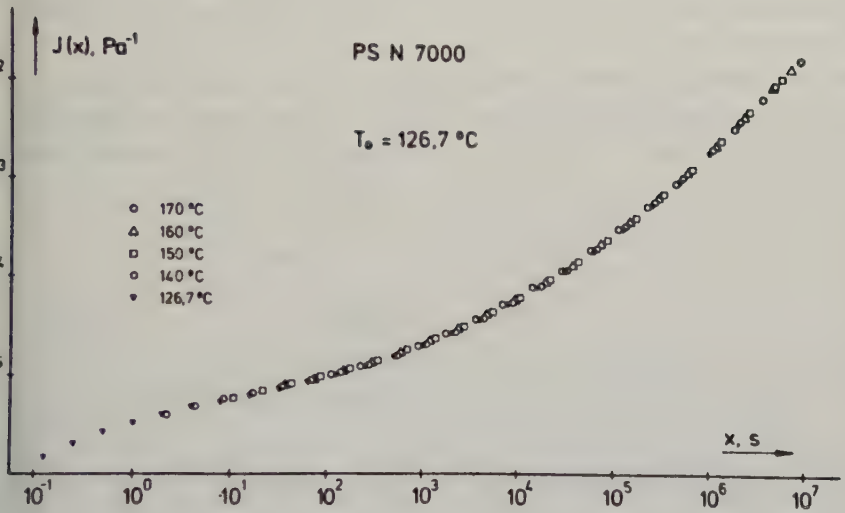
7.3 Temperaturinvariante Darstellung des Fließverhaltens

Um die Temperaturabhängigkeit des Fließgebiets und damit der Viskosität darzustellen, wurden die Meßkurven aus Abb. 51 zunächst per Hand entlang der logarithmischen Zeitachse verschoben, bis sie bei einem Wert der Nachgiebigkeit von $4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ bei der Bezugstemperatur zur Deckung gebracht werden konnten. Die durch diese Technik erhaltene Masterkurve ist für $126,7^\circ\text{C}$ in Abb. 54 dargestellt.

Aus den Verschiebungstrecken, die benötigt werden, um die Masterkurve zu erstellen, lassen sich dann die in Tabelle 5 aufgeführten Werte für die Verschiebungsfunktionen $\log a(T, T_0)$ ermitteln.

Bereits 1955 wurde von Williams gezeigt, daß 17 Polymere, wenn sie auf einen Referenzzustand bezogen werden, dieselbe Form dieser Verschiebungsfunktion $\log a$ im Temperaturbereich von T_g bis $T_g + 100^\circ\text{C}$ zeigen. Kurz darauf haben Williams, Landel und Ferry /52/ veröffentlicht, daß sich diese Verschiebungsfunktion nach dem sogenannten WLF-Gesetz darstellen läßt:

$$\log a(T, T_0) = - \frac{c_1 \cdot (T - T_0)}{c_2 + T - T_0} \quad (7.12)$$



b. 54 Kriechnachgiebigkeit $J(x)$ von Polystyrol als Funktion der reduzierten Kriechzeit $x=t/a$ in doppeltlogarithmischer Auftragung

b. 5: Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion der Kriechnachgiebigkeit $J(x)$ und der Viskosität η_0 nach Gl.(7.15) für die Bezugstemperatur $T_0 = 126,7 \text{ °C}$

$T, \text{°C}$	$T - T_0, \text{K}$	$\log a(T, T_0)$	$\log (\eta_0(T)/\eta_0(T_0))$
126,7	0	0	0
140	13,3	- 1,22	- 1,22
150	23,3	- 1,94	- 1,96
160	33,3	- 2,47	- 2,47
170	43,3	- 2,96	- 2,96

Dabei ist T_0 eine willkürliche Bezugstemperatur und c_1 und c_2 sind Konstanten, die von der Wahl der Bezugstemperatur abhängen. Das Produkt $c_1 \cdot c_2$ sowie die Größe $T_0 - c_2$, die als T_∞ definiert wird, werden als die Invarianten der WLF-Gleichung bezeichnet, da sie unabhängig von der Wahl der Bezugstemperatur sind.

Obendrein haben die Autoren behauptet, daß die Konstanten c_1 und c_2 , unabhängig vom chemischen Aufbau der Polymere, einen nahezu universellen Wert von $c_1 = 17,4$ und $c_2 = 51,6$ K haben, wenn $T_0 = T_g$ gesetzt wird ($c_1 \cdot c_2 = 898$ K).

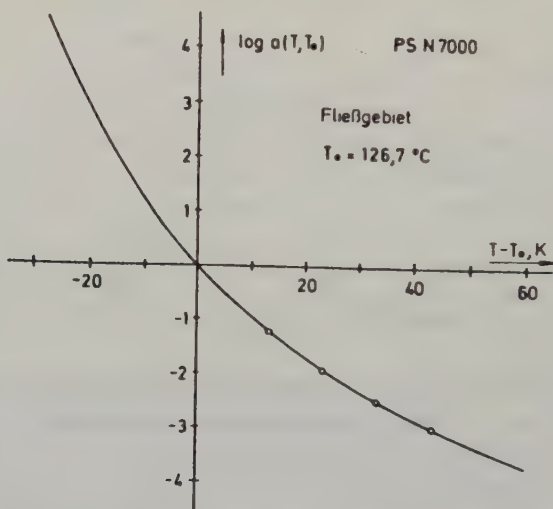


Abb. 55 Zeit-Temperatur Verschiebungsfunktion für das Fließgebiet von PS

In Abb. 55 sind die Werte aus Tab. 5 als Funktion von $T - T_0$ aufgetragen.

Zur Bestimmung der Konstanten c_1 und c_2 wird die Gleichung (7.12) wie folgt umgeformt:

$$-\frac{T - T_0}{\log a} = \frac{c_2}{c_1} + \frac{1}{c_1} (T - T_0) \quad (7.13)$$

Gehorchen die Punkte der Verschiebungsfunktion dem WLF-Gesetz, müssen sie in einer Auftragung von $-(T - T_0)/\log a$ gegen $(T - T_0)$ auf einer Geraden liegen. Daß dies so ist zeigt Abb. 56.

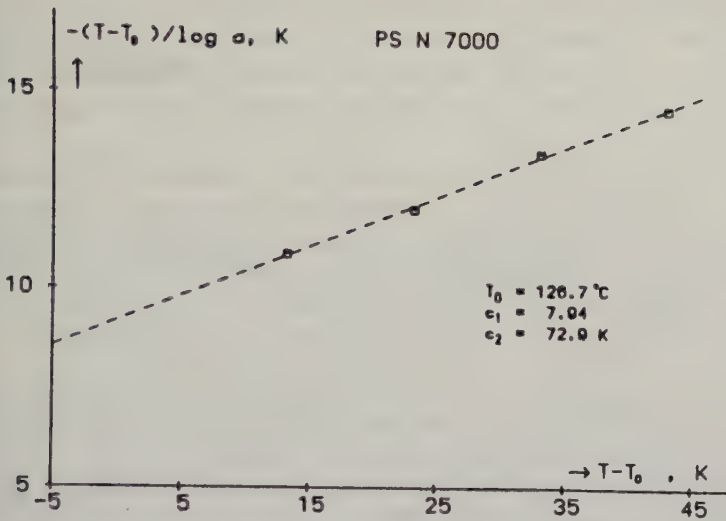


Abb. 56 Bestimmung der Konstanten c_1 und c_2 für die Kriechnachgiebigkeit $a(t)$ im Fließgebiet

Die aus Abbildung 56 ermittelten Konstanten betragen für die Bezugs-temperatur $T_0 = 126,7^\circ C$:

$$c_1 = 7,94; c_2 = 72,9 K; c_1 \cdot c_2 = 579 K; T_\infty = 53,8^\circ C \quad (7.14)$$

Uebrigens liegt in der manuellen Verschiebung der Kurven eine gewisse Willkür und es können zusätzlich weitere systematische Fehler entstehen. Der ehrlichere Weg zur Bestimmung der Verschiebungsfunktion erscheint in diesem Fall die Werte der Verschiebungsfunktion nach Gl. (7.9) mit $n=1$ zu berechnen, obwohl beide Methoden fast die gleiche Verschiebungsfunktion $\log a(T, T_0)$ liefern, wie ein Blick auf Tabelle 5 zeigt.

$$\log a(T, T_0) = \log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \quad (7.15)$$

Bei der Bestimmung der Konstanten der WLF-Gleichung nach Gl. (7.13) stellt sich heraus, daß die Invarianten, die theoretisch unabhängig von der Bezugstemperatur sein müßten, anscheinend durch die Wirkung selbst von

kleinen Meßfehlern doch von der Wahl der Bezugstemperatur entscheidend abhängen können. Wir bevorzugen daher eine andere, aber äquivalente Darstellung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität und, wie später gezeigt werden wird, auch des übrigen viskoelastischen Verhaltens.

Die alternative Form der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist die sogenannte VFTH-Gleichung (Vogel/53/, Fulcher/54/, Tamman und Hesse/55/), die in vielen Veröffentlichungen meistens mit nur einem der beiden ersten Namen gekennzeichnet wird.

$$\ln \eta_0 = \ln A + \frac{C}{T - T_\infty} \quad (7.16)$$

wobei A und C charakteristische Konstanten sind und T_∞ als die Temperatur definiert ist, bei der die Viskosität unendlich groß ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird auch oft durch das relative freie Volumen ausgedrückt /56/.

$$\eta_0 = A \cdot e^{B \cdot v_0 / v_f} = A \cdot e^{B / f_{rel}} \quad (7.17)$$

Doolittle hat mit dieser nach ihm benannten Gleichung ursprünglich das Viskositätsverhalten von Flüssigkeiten und Paraffinen beschrieben. Dabei sind A und B wieder charakteristische Konstanten und f_{rel} das relative freie Volumen, das als

$$f_{rel} = \frac{v - v_0}{v_0} = \frac{v_f}{v_0} \quad (7.18)$$

definiert ist. Dabei ist v_f das spezifische freie Volumen $v - v_0$, das für Kettenumlagerungen zur Verfügung steht und v das spezifische Volumen des Polymeren.

Unter der Annahme, daß das relative freie Volumen in einem bestimmten Temperaturintervall oberhalb T_g eine lineare Funktion der Temperatur ist,

$$f_{rel} = \alpha_f (T - T_\infty) \quad (7.19)$$

hält man durch Substitution von f_{rel} in Gl. (7.17) durch Gl. (7.19) die TH-Gleichung mit

$$C = B/\alpha_f \quad (7.20)$$

bei ist α_f der Ausdehnungskoeffizient des freien Volumens.

Williams, Landel und Ferry haben statt des relativen freien Volumens f_{rel} , die Größe f eingeführt, die als Verhältnis des freien Volumens zum

$$f = \frac{v - v_0}{v} \quad (7.21)$$

spezifischen Volumens definiert ist. Die Größe f wird von den Autoren als "fractional free volume" bezeichnet.

Diese Autoren haben aus der Doolittle-Gleichung die Zeit-Temperatur Verschiebungsfunktion $\log a$ aus Gl. (7.12) abgeleitet, in dem sie Gl. (7.15) verwendet haben und für die Abhängigkeit des freien Volumens von der Temperatur Gl. (7.22) eingeführt haben.

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (7.22)$$

von den Autoren zunächst als Bezugstemperatur die Glastemperatur gewählt wurde, haben sie die ursprüngliche Form der WLF-Gleichung erhalten.

$$\frac{\eta_o(T)}{\eta_o(T_g)} = \log a(T, T_g) = - \frac{\bar{c}_1 \cdot (T - T_g)}{T - T_g + \bar{c}_2} \quad (7.23)$$

bei sind $\bar{c}_1$ und $\bar{c}_2$ die Konstanten bei der Glastemperatur T_g . Wählt man, wie üblicherweise eine andere Bezugstemperatur T_o als die Glastemperatur T_g , so behält die Verschiebungsfunktion $\log a$ die gleiche Form wie in Gl. (7.23), jedoch mit zwei anderen Konstanten c_1 und c_2 , die $\bar{c}_1$ und $\bar{c}_2$ wie folgt verknüpft sind,

$$T_g - \bar{c}_2 = T_o - c_2 \quad (7.24)$$

$$\bar{c}_1 \cdot \bar{c}_2 = c_1 \cdot c_2 \quad (7.25)$$

so daß sich die häufig angewandte WLF-Gleichung ergibt.

An dieser Stelle bleibt festzuhalten, daß sich das viskoelastische Verhalten im Fließgebiet nahezu sämtlicher Polymere oberhalb T_g mit einer der vorangegangenen Gl. (7.12), (7.16) oder (7.17) beschreiben läßt. Dabei gelten für die Beziehungen der Konstanten der einzelnen Gleichungen zueinander folgende Gesetzmäßigkeiten:

WLF	VFTH	Doolittle	
$c_1 \cdot c_2$	$= 0,434 \cdot C$	$= 0,434 \cdot B/a_f$	(7.26)

c_1	$= \frac{0,434 \cdot C}{T_0 - T_\infty}$	$= 0,434 \cdot B/f_0$	(7.27)
-------	--	-----------------------	--------

c_2	$= T_0 - T_\infty$	$= f_0/a_f$	(7.28)
-------	--------------------	-------------	--------

wobei f_0 der freie Volumenbruch bei der Bezugstemperatur T_0 ist.

Allerdings hat die Anwendung der VFTH-Gleichung den Vorteil, daß sie zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität keine willkürliche Wahl einer Referenzviskosität bzw. einer Bezugstemperatur T_0 erfordert, so daß eine Verfälschung der Konstanten der Zeit-Temperatur Verschiebung durch einen eventuellen Meßfehler gerade bei der Bezugstemperatur ausgeschlossen ist.

Die Schwierigkeit bei der Anwendung der VFTH-Gleichung liegt in der Ermittlung der geeigneten Temperatur T_∞ für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Mit Hilfe eines Rechnerprogrammes wird T_∞ solange variiert, bis der Logarithmus der Viskosität eine lineare Funktion von $1/(T - T_\infty)$ ist. Dies geschieht mittels eines Iterationsprogrammes nach der Methode des kleinsten quadratischen Fehlers mit Hilfe der regula falsi so, daß die sich ergebende Ausgleichsgerade die Meßpunkte möglichst gut beschreibt /57/.

Die Berechnung der Konstanten der VFTH-Gleichung wird im Anhang näher erläutert.

Nach dieser Methode wurden die Konstanten der VFTH-Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität folgendermaßen bestimmt:

$$A = 6,09 \text{ Pas}; C = 1325 \text{ K}; T_{\infty} = 54 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (7.29)$$

Damit ergeben sich mit Hilfe von Gleichung (7.26) bis (7.28) folgende Konstanten für die WLF-Gleichung bei der Bezugstemperatur $T_0 = 126,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$c_1 = 7,92; c_2 = 72,7 \text{ K}; c_1 \cdot c_2 = 575,6 \text{ K} \quad (7.30)$$

Trägt man nun $\ln \eta_0$ gegen $1/(T - T_{\infty})$ auf, müssen sich nach Gl. (7.16) die Viskositätswerte durch eine exakte Gerade beschreiben lassen. Dies zeigt Abb. 57.

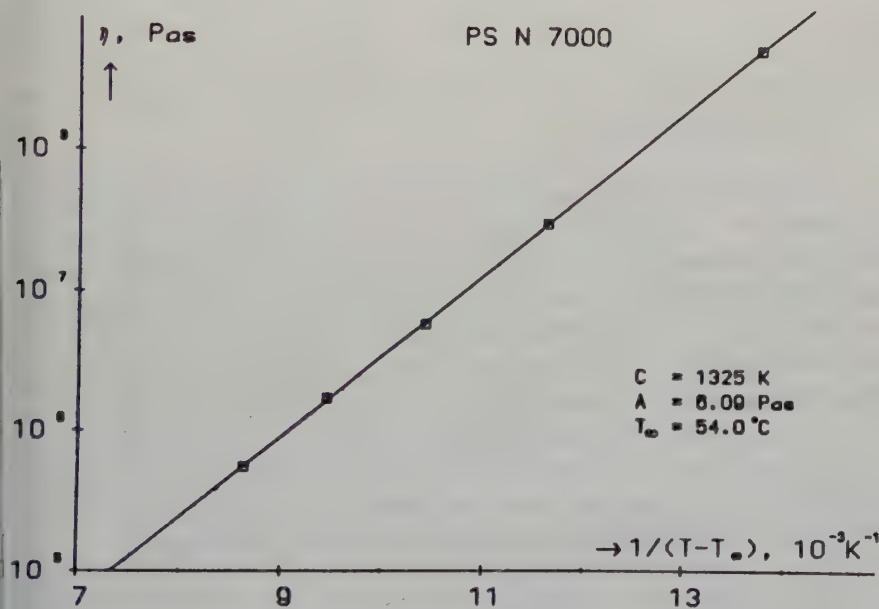


Abb. 57 Temperaturabhängigkeit der Viskosität η_0 in der VFTH-Auftragung

Tabelle 6 zeigt einen Vergleich der gemessenen Viskositäten mit den nach Gl. (7.16) berechneten Viskositäten.

Tab. 6 Gemessene Viskositäten im Vergleich zu den nach der VFTH-Gleichung berechneten Viskositäten

T, °C	η_0 , Pas gemessen	η_0 , Pas berechnet
170,0	$5,52 \cdot 10^5$	$5,59 \cdot 10^5$
160,0	$1,70 \cdot 10^6$	$1,65 \cdot 10^6$
150,0	$5,88 \cdot 10^6$	$6,06 \cdot 10^6$
140,0	$3,05 \cdot 10^7$	$3,02 \cdot 10^7$
126,7	$5,08 \cdot 10^8$	$5,08 \cdot 10^8$

7.4 Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von amorphen und teilkristallinen Polymeren

Ein weiterer Grund, warum auf die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit so ausführlich eingegangen wird, ist der Versuch zu klären, warum sich die Temperaturabhängigkeit nahezu sämtlicher amorpher Polymerer durch eine der drei vorangegangenen Gleichungen (7.12, 7.16, 7.17) beschreiben läßt, aber in vielen Veröffentlichungen gezeigt wird, daß sich die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von teilkristallinen Polymeren, wie PE und PP, durch eine Arrheniusgleichung beschreiben läßt.

Ohne zunächst detaillierte und komplizierte Zusammenhänge aufzustellen, kann man das viskose Fließen als thermisch aktivierten Prozeß auffassen, wobei man die Temperaturabhängigkeit der Viskosität häufig durch eine der Arrheniusgleichung ähnliche Beziehung beschreibt:

$$\eta_0 = \eta^\diamond \cdot e^{U/RT} \quad (7.31)$$

Dabei wird die Vorstellung zugrunde gelegt, daß sich eine Flüssigkeit

us vielen elementaren Fließeinheiten zusammensetzt. Die Bezeichnung elementare Fließeinheit wurde von Eyring /58/ eingeführt, worunter man sich bei Metallschmelzen Moleküle, bei Polymeren Kettensegmente vorstellen kann. Viskoses Fließen kann dann als Umlagerung von elementaren Fließeinheiten von einer Gleichgewichtslage in eine andere aufgefaßt werden. Betrachtet man eine Fließeinheit, so bewegt sich diese in einem Potentialfeld, in dem sich der Einfluß der übrigen molekularen Fließeinheiten ausdrückt. Das Potentialfeld wird durch zwei Potentialmulden charakterisiert, die durch einen Potentialberg getrennt sind. Verzernt man nun das Potentialfeld durch Anlegen einer konstanten äußeren Spannung, läßt sich nach dem Diffusionsmodell von Brinkman und Schwarzl /59/ die Geschwindigkeit dieser Umlagerungen auf der Basis der Diffusionstheorie berechnen. Man erhält als Nachgiebigkeit:

$$J = J_0 \cdot (1 - e^{-t/\tau}) \quad (7.32)$$

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\Delta G/RT} \quad (7.33)$$

Diese vereinfachte Gleichung des Diffusionsmodells gilt unter der Voraussetzung, daß die Verzerrung des Potentialfeldes durch die äußere Einwirkung so gering ist, daß keine nichtlinearen Effekte auftreten, und daß das Potentialfeld im spannungsfreien Zustand relativ zum Maximum des Potentialberges annähernd symmetrisch ist.

Die Größe ΔG stellt die Differenz der freien Enthalpie des Potentialberges von der mittleren freien Enthalpie der Potentialmulden dar. Die freie Enthalpie ΔG setzt sich aus der Aktivierungsenthalpie ΔH und der Aktivierungsentropie ΔS zusammen:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.34)$$

Bei ist ΔH ein Maß für die Höhe des Potentialberges relativ zu der Höhe der mittleren Potentialmulden im spannungsfreien Zustand; ΔS ist ein Maß für das Verhältnis der Breite des Potentialberges zu den mittleren Breiten der beiden Potentialmulden.

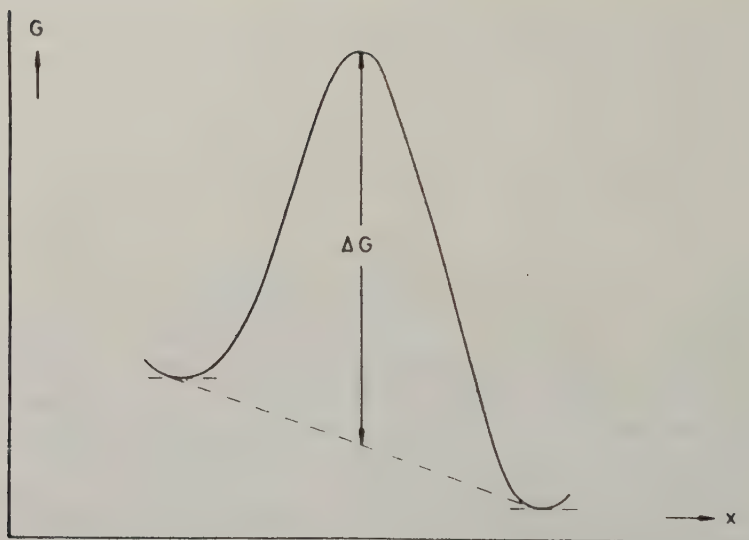


Abb. 58 Schematische Darstellung der freien Enthalpie von Potentialmulden und Potentialberg im deformierten Zustand ($p = \text{konst.}$)

Zwischen den Größen in Gl. 7.34 gelten im Falle des thermodynamischen Gleichgewichts folgende Beziehungen:

$$\Delta H = \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} \quad (7.35a)$$

$$\Delta S = \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \quad (7.35b)$$

Wir setzen bei den folgenden Betrachtungen voraus, daß diese Gesetzmäßigkeiten auch für die Aktivierungsgrößen des Fließprozesses Gültigkeit besitzen.

Da die Viskosität proportional der Zeit ist, die für die Umlagerungen von elementaren Fließeinheiten benötigt wird, kann man statt Gl. (7.33) schreiben:

$$\eta_0 = \eta_0^0 \cdot e^{\Delta G/RT} \quad (7.36)$$

Unter der Annahme, daß sowohl die freie Enthalpie ΔG als auch der Vorfaktor η° temperaturunabhängig sind, läßt sich aus Gl. (7.35a) und Gl. (7.36) eine temperaturunabhängige Aktivierungsenthalpie für die Viskosität berechnen:

$$\frac{\partial \ln \eta_o}{\partial (1/T)} = \frac{\partial (\Delta G/RT)}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta H}{R} \quad (7.37)$$

Die Aktivierungsenthalpie ΔH wird üblicherweise bestimmt, indem der Logarithmus der Viskosität η_o , die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, gegen den Reziprokwert der absoluten Temperatur aufgetragen wird (Arrheniusplot). Lassen sich in dieser Auftragung die Meßpunkte durch eine Gerade verbinden, kann man dann die konstante Aktivierungsenthalpie nach Gl. (7.37) berechnen.

Im vorhergehenden Abschnitt hat sich gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von PS N 7000 (und auch vieler anderer amorpher Polymere) der VFTH-Gleichung

$$\eta_o = \eta^\circ \cdot e^{\frac{C}{T - T_\infty}} \quad (7.38)$$

gehört. Läßt man die zunächst für Gl. (7.36) eingeführte Beschränkung auf eine temperaturabhängige freie Enthalpie ΔG fallen, so steht Gl. (7.38) nicht im Widerspruch zu Gl. (7.36), wenn man ΔG formal durch eine temperaturabhängige freie Enthalpie $\Delta G(T) = \Delta G^\circ T/(T - T_\infty)$ ersetzt.

Leitet man Gleichung (7.38) nach der reziproken Temperatur ab, läßt sich zeigen, daß ein solches Viskositätsverhalten eine temperaturabhängige Aktivierungsenthalpie erfordert:

$$\frac{\partial \ln \eta_o}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta H}{R} = \frac{C \cdot T^2}{(T - T_\infty)^2} \quad (7.39)$$

Läßt man daher $\ln \eta_o$ gegen $1/(T - T_\infty)$ auf, läßt sich aus der Steigung der Geraden, die die Meßpunkte verbindet, die Konstante C aus Gl. (7.39) ermitteln, und daraus eine temperaturabhängige Aktivierungsenthalpie für

den Fließprozeß berechnen:

$$\Delta H = R \cdot C \frac{T^2}{(T - T_{\infty})^2} \quad (7.40)$$

In Abb. 59 ist der Verlauf der scheinbaren Aktivierungsenthalpie von PS N 7000 dargestellt. Aus dieser Abbildung wird zweierlei deutlich:

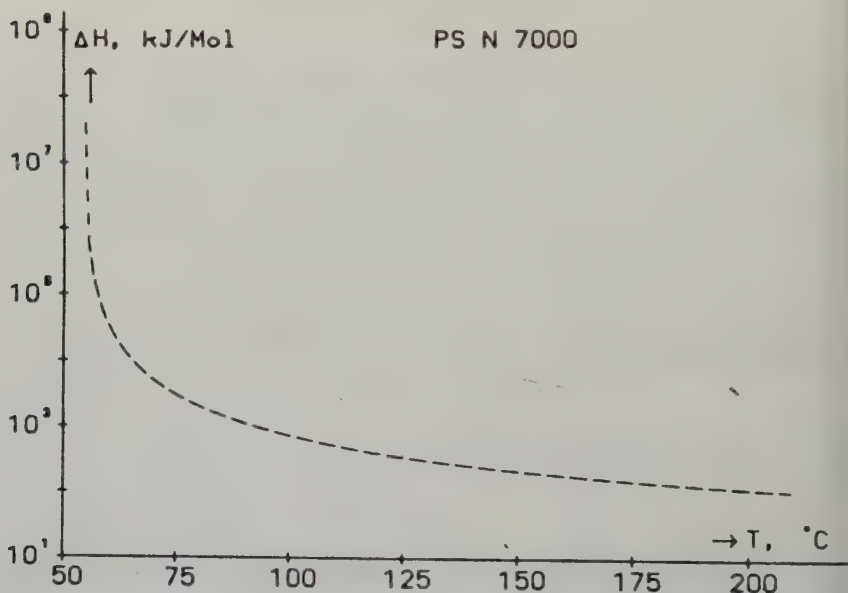


Abb. 59 Scheinbare Aktivierungsenthalpie von PS N 7000 in Abhängigkeit von der Temperatur

Zum einen ist die scheinbare Aktivierungsenthalpie ΔH , in der Nähe der Glastemperatur $T_g = 95$ °C stark temperaturabhängig, steigt mit weiter abnehmender Temperatur deutlich an und strebt bei Annäherung an $T_{\infty} = 54$ °C gegen Unendlich. Sie zeigt damit qualitativ das gleiche Verhalten wie die Viskosität, die in Abb. 60 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen ist.

Zum anderen fällt auf, daß die Viskosität, ebenso wie scheinbare Aktivierungsenthalpie, bei Temperaturen, die weit oberhalb der Glastemperatur T_g bzw. T_{∞} liegen, nur noch schwach von der Temperatur abhängig ist. Mit weiter zunehmender Temperatur wird diese Abhängigkeit immer geringer, so

daß sich aus dem Verlauf der Aktivierungsenthalpie in Abb. 59 andeutet, daß die Aktivierungsenthalpie in einem Temperaturbereich, der weit oberhalb von T_{∞} liegt, nahezu temperaturunabhängig wird.

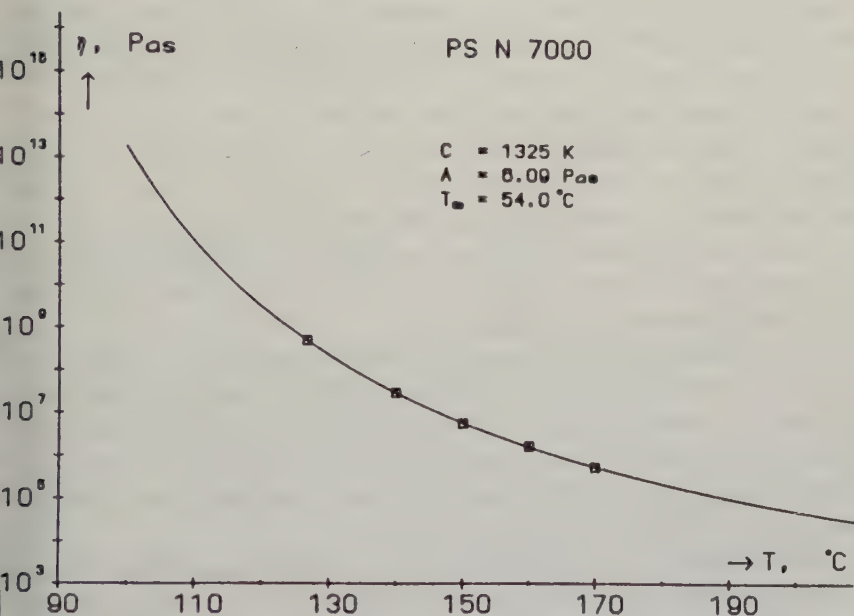


Abb. 60 Viskosität η_0 von PS N 7000 in Abhängigkeit von der Temperatur

Dies wird bereits aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie von PS N 7000 deutlich, obwohl man sich bei diesem Polymer im üblichen Temperaturmeßbereich nur zwischen 30°C und 190°C oberhalb der Glastemperatur bewegt. So fällt die Aktivierungsenthalpie von PS N 7000 im Temperaturbereich zwischen 120°C und 200°C deutlich von 391 kJ/mol auf 5 kJ/mol ab, während Sie bei einer Temperaturänderung um weitere 80°C nur noch um einen Faktor 1,7 auf einen Wert von 66 kJ/mol bei 280°C fällt.

Überträgt man nun diese Annahme auf teilkristalline Polymere, die sich in den üblichen Viskositätsmessungen weit oberhalb ihrer Glastemperatur T_{∞} befinden, würde dies bedeuten, daß sich auch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von teilkristallinen Polymeren mit Hilfe der

Vogelgleichung beschreiben läßt. Hierfür sprechen nach unserer Meinung zwei Gründe:

1. Der beste Beweis für die obige Behauptung wäre natürlich ein Polymer, an dem sich sowohl in der Nähe der Glas-temperatur als auch weit oberhalb der Glas-temperatur die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bestimmen ließe.

Dies ist normalerweise bei den handelsüblichen Polymeren nicht möglich, da bei amorphen Polymeren, bei denen die Viskosität in der Nähe der Glas-temperatur gemessen werden kann, die obere Temperaturgrenze durch den Beginn von Abbau bzw. Zersetzung der Polymere festgelegt ist.

Bei den teilkristallinen Polymeren, bei denen die Viskosität weit oberhalb ihrer Glas-temperatur bestimmt wird, ist die untere Grenze durch den Beginn der Kristallisation festgelegt.

Bei den umfangreichen Literaturrecherchen im Rahmen dieser Arbeit wurden wir aber auf eine jüngst veröffentlichte Untersuchung an ataktischem Polypropylen aufmerksam /60/. Durch spezielle chemische Aufbereitung gelang es den Autoren das ataktische PP im amorphen Zustand zu vermessen, so daß erstmals Viskositätsmessungen an Polypropylen auch in der Nähe der Glas-temperatur ermöglicht wurden.

Die Messungen der Viskosität wurden in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 120 °C oberhalb der Glas-temperatur des ataktischen Polypropylen, die - 14 °C beträgt, durchgeführt.

Somit ist es erstmals möglich, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Polypropylen über einen weiten Temperaturbereich zu vergleichen. Den Messungen am ataktischen amorphen Polypropylen stellen wir in diesem Abschnitt Messungen der Viskositäten von Münstedt an teilkristallinem, syndiotaktischem Polypropylen gegenüber /61/. Bei den folgenden Betrachtungen gehen wir davon aus, da sich ataktisches und syndiotaktisches Polypropylen in der Schmelze näherungsweise gleich verhalten, zumal auch die Glas-temperaturen dieser beiden Polypropylene nahezu gleich sind.

Da aus der Veröffentlichung von Münstedt keine Viskositätswerte zur Verfügung stehen, sondern nur die Verschiebungsfunktion für die Viskosität in Form der üblichen Arrheniusbeziehung angegeben ist

$$\log a = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (7.41)$$

$$E = 42,7 \text{ kJ/mol}$$

nen wir nur die Verschiebungsfunktionen $\log a$ der beiden Messungen miteinander vergleichen. Dieser Vergleich ist in Abb. 61 dargestellt.

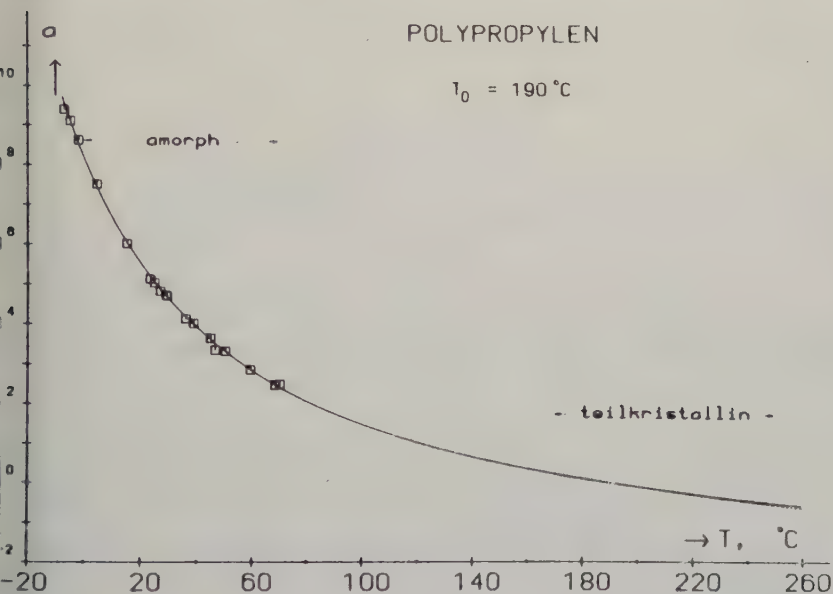


Abb. 61 Vergleich der Verschiebungsfunktion aus Messungen nach Plazek —, nach Münstedt - - -, □ Originalmeßpunkte (Plazek)

Bei einem Vergleich fällt sofort auf, daß zumindest in dieser Auftragung die Temperaturabhängigkeit des Verschiebungsfaktors aus den Messungen von Plazek und Münstedt in dem üblichen Temperaturmeßbereich von 170°C bis 250°C , in dem die Viskosität von Polypropylen bestimmt wird, nicht zu unterscheiden ist, was unserer Meinung nach sehr überraschend ist.

Denselben Schluß kann man ebenso aus Abb. 62 ziehen, in der die beiden Verschiebungsfunktionen in der üblichen Arrheniusauftragung dargestellt sind.

Auch aus dieser Abbildung wird deutlich, daß die Verschiebungsfunktion a , die mit Hilfe von Viskositätsmessungen in der Nähe der Glas-temperatur bestimmt wurde, von der Verschiebungsfunktion $\log a$, die im Verar-

beutungstemperaturbereich an Polypropylen bestimmt wurde, kaum zu unterscheiden ist. Zudem wird aus Abb. 62 deutlich, daß sich auch die Verschiebungsfunktion amorpher Polymere weit oberhalb ihrer Glastemperatur nahezu linear mit $1/T$ verhält, in der Nähe von T_g allerdings eine starke positive Krümmung zeigt.

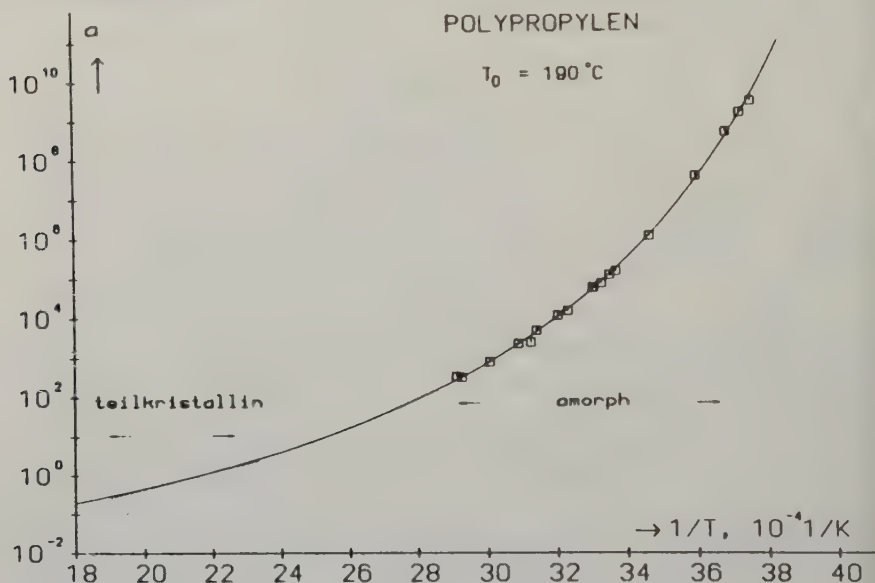


Abb. 62 Vergleich der Verschiebungsfunktionen aus Abb. 61 in der Arrheniusauftragung

Um die Kritik am großen Maßstabs von Abb. 61 und Abb. 62 zu entkräften, wurden die beiden Verschiebungsfunktionen im Temperaturbereich von 150°C bis 270°C in Abb. 63 in einem extrem vergrößerten Maßstab dargestellt. Trotz dieses vergrößerten Maßstab bleibt die Übereinstimmung der beiden Kurven verblüffend. Im Temperaturgebiet von 170°C und 250°C , in dem die Verschiebungsfunktion von Münstedt bestimmt wurde, ist die maximale Abweichung kleiner als 8 %.

2. Der zweite Grund für die Annahme, daß die VFTH-Gleichung auch für teilkristalline Polymere Gültigkeit besitzt, liefern Messungen an unserem eigenen Institut an einem handelsüblichen HDPE [62]. Auch hier läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfunktion mit Hilfe der VFTH-Gleichung beschreiben. Dies wird in der Auftragung von $\log a$ gegen $1/(T - T_\infty)$ in Abb. 64 deutlich.

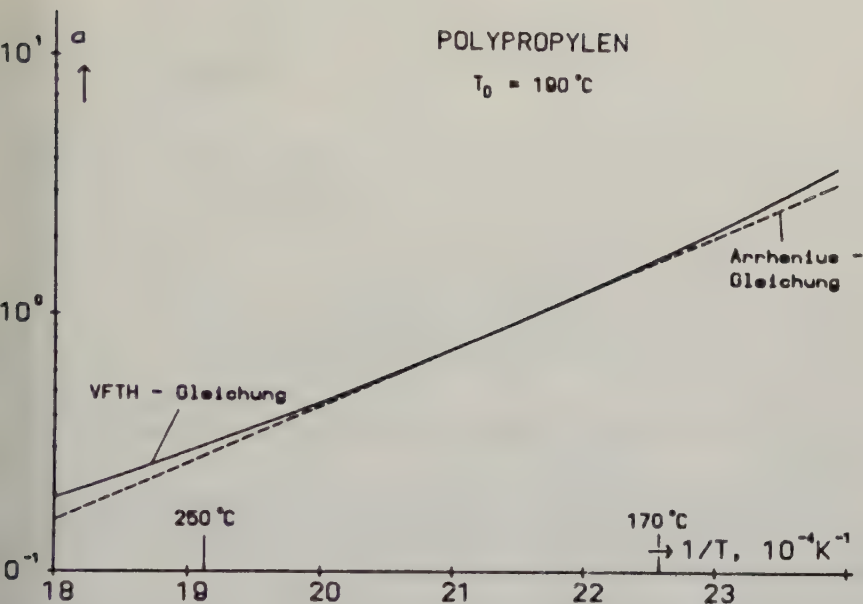


Abb. 63 Vergleich der Verschiebungsfunktionen aus Abb. 62 in der Arrheniusauftragung (— VFTH-Gleichung;---- Arrhenius)

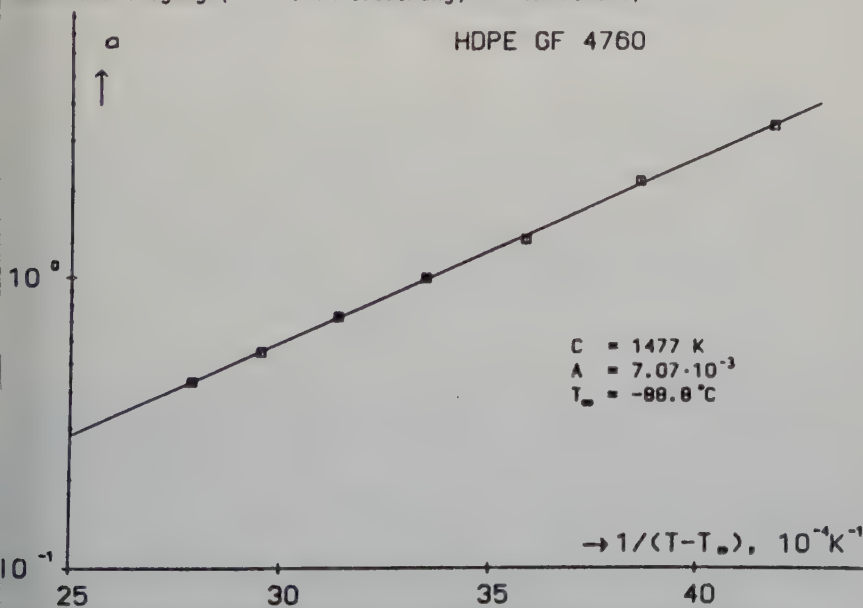


Abb. 64 Verschiebungsfunktion $\log a$ von HDPE in der VFTH-Auftragung

Die aus der VFTH-Gleichung ermittelten Konstanten lauten:

$$A = 7 \cdot 10^{-3}; C = 1477 \text{ K}; T_{\infty} = -89^{\circ}\text{C} \quad (7.42)$$

Der Wert von T_{∞} erscheint vernünftig, da zumindest bei den meisten amorphen Polymeren T_{∞} ca. 50 bis 60 Grad unterhalb der Glas temperatur liegt.

Wir wissen um die Problematik der Definition von T_g von Polyäthylen, jedoch kann man aus mehreren Veröffentlichungen auf ein T_g von $-40^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ schließen /63,64/. Jüngst an unserem Institut durchgeführte dilatometrische Messungen an demselben Material haben ein T_g von -31°C ergeben /65/.

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich unserer Meinung nach zwei Schlußfolgerungen:

1. Auch teilkristalline Polymere, zumindest Vinylpolymere, lassen sich mit Hilfe der VFTH-Gleichung beschreiben; allerdings ist die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie gering.
2. Daher läßt sich in der Praxis in dem Temperaturbereich, in dem teilkristalline Polymere verarbeitet werden, auch weiterhin die Temperaturabhängigkeit der Viskosität dieser Stoffe durch konstante Aktivierungsenergien näherungsweise quantitativ richtig beschreiben.

Als unorthodoxe Überleitung zu den elastischen Eigenschaften einer Flüssigkeit fällt dem Verfasser als junger Vater das Spiel ein, bei dem er mit seinem Sohn flache Steine auf einem See hüpfen läßt, in dem er diese tangential und mit hoher Geschwindigkeit auf die Wasseroberfläche wirft. Diese Beobachtungen sind ein Beispiel für die Elastizität selbst von Wasser.

Die elastischen Anteile einer Kunststoffschmelze werden aus Abb. 65 deutlich, in der zu dem viskosem Verhalten im Fließgebiet die Kriechermessungen eingezeichnet wurden. An Hand dieser Abbildung erkennt man deutlich, welcher hoher elastischer Anteil in der Schmelze von PS N 7000 vorhanden ist, auf dessen Verhalten im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

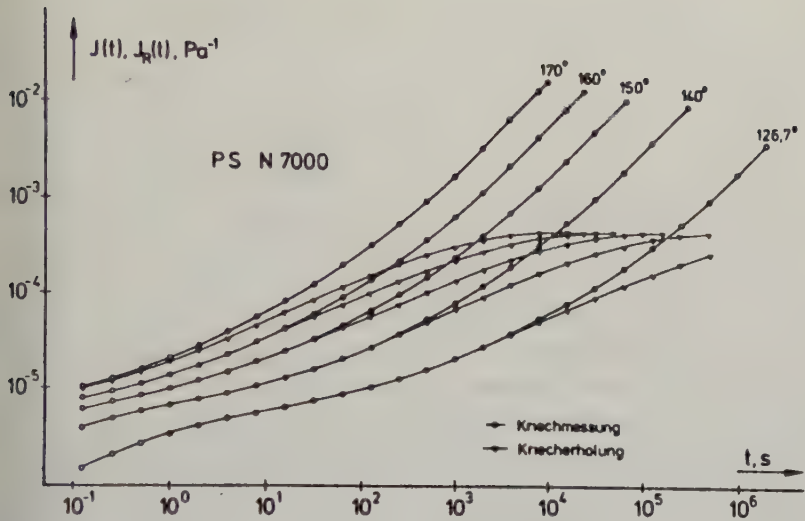


Abb. 65 Verlauf der Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ (—○—) und der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ (—▽—) von PS N 7000 als Funktion der Zeit in doppeltlogarithmischer Auftragung

5 Kriecherholungsverhalten

Die Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ ist in Abb. 66 dargestellt.

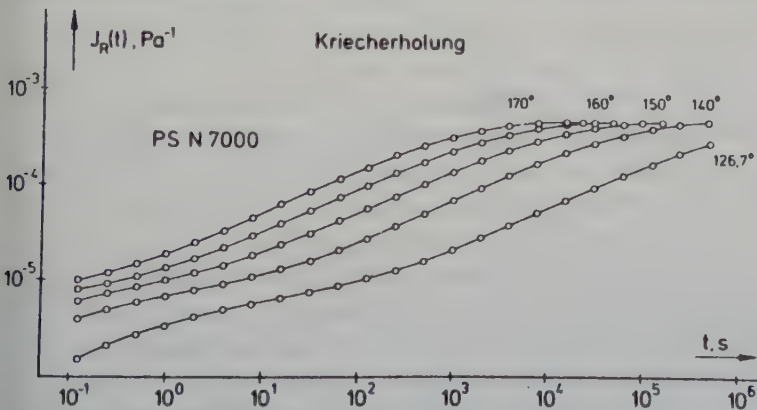


Abb. 66 Verlauf der Kriecherholungsnachgiebigkeit in Abhängigkeit von der Kriecherholungszeit für PS N 7000 in doppeltlogarithmischer Auftragung

Die gezeigten Kriecherholungsnachgiebigkeiten wurden erhalten, indem nach den Kriechmessungen, die in Abb. 51 dargestellt wurden, das angelegte Moment schlagartig entfernt wurde.

Da eine experimentell gefundene konstante Kriechgeschwindigkeit allerdings nicht immer ein ausreichendes Indiz dafür ist, daß sich ein stationärer Zustand eingestellt hat /46/, vor allem dann nicht, wenn der viskose Anteil der Deformation stark überwiegt, wurde zunächst durch mehrere Messungen der Kriecherholungsnachgiebigkeit nach verschiedenen langen Kriechzeiten im Kriechexperiment überprüft, ob dieselben Kriecherholungskurven erhalten werden. Der stationäre Zustand ist nur dann erreicht, wenn auch experimentell nach immer längerer Kriechzeit eine von der Kriechzeit unabhängige Kriecherholungsdeformation erhalten wird. Für die gezeigten Kriecherholungskurven wurde dies bei 170°C untersucht.

Eine konstante Deformationsgeschwindigkeit stellt sich bei dieser Temperatur bei ungefähr $2 \cdot 10^3$ s ein. Die Kriechexperimente wurden nun in einem Fall auf $7 \cdot 10^3$ s, im anderen Fall auf $2 \cdot 10^4$ s verlängert und anschließend das Kriecherholungsexperiment durchgeführt. Der Verlauf der Kriecherholung und der Wert des stationären Rückstellvermögens J_e waren für beide Kriechzeiten identisch. Daher wurde bei den anderen Temperaturen das Erreichen des stationären Zustands als das Einmünden des Quotienten $J(t)/t$ in das konstante horizontale Plateau definiert (Abb. 57). Zur Sicherheit wurde das Kriechexperiment ab diesem Zeitpunkt noch um eine Dekade in der Zeit erweitert.

Für die Kriecherholungsmessung gelten hinsichtlich Deformationsbereich und der damit verbundenen Auflösung der Meßkurven dieselben Überlegungen wie bei den Kriechmessungen. Auch die in Abb. 66 gezeigten Kriecherholungskurven setzen sich aus Kurzzeit- und Langzeitmessungen zusammen. Diese zwei Kurven stimmen im Anfangsbereich der Kriecherholung ebenfalls sehr genau überein, allerdings weichen erwartungsgemäß bei längeren Zeiten die Kurven aus Kurzzeitmessungen von den wahren Kriecherholungskurven ab und erreichen einen sehr viel niedrigeren Endwert, da die Kriechmessungen bei höherer Spannung nicht bis ins stationäre Gebiet ausgedehnt wurden. Der Verlauf der Kriecherholungsnachgiebigkeiten bei unterschiedlich langer Dauer des Kriechversuchs ist in Abb. 67 dargestellt.

Dabei entsprechen die Meßpunkte den Kriech- und Kriecherholungskurven aus Abb. 65. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Kriech- und Kriecherholungskurven, die aus einer Messung bei einer höheren Spannung erhalten wurden. Dabei wurde die Probe nach 170 s, also weit vor Erreichen des sta-

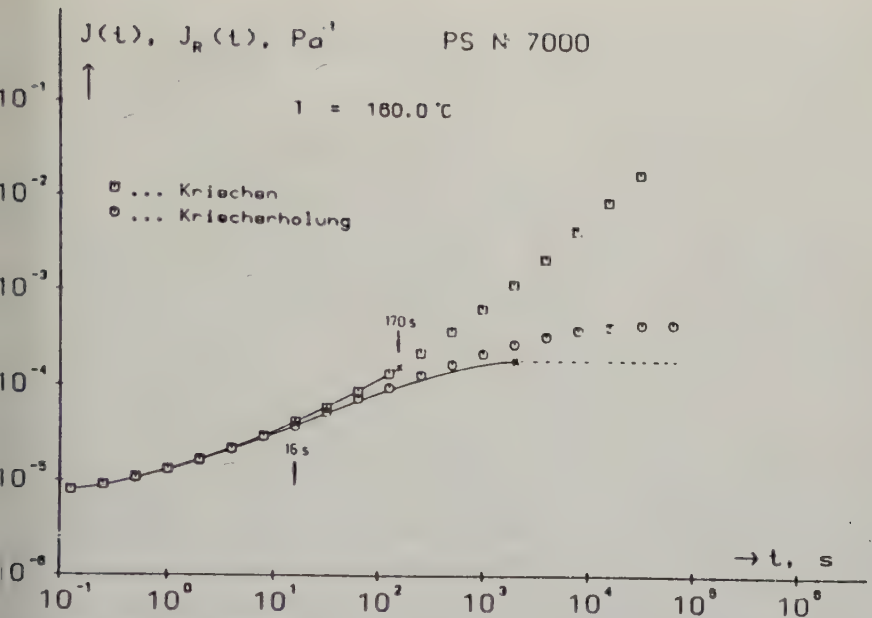


Abb. 67 Kriecherholungsmessungen nach unterschiedlicher Belastungszeit im Kriechexperiment: Punkte ... Langzeitmessungen (stationärer Zustand), Linien ... Kurzzeitmessungen (kein stationärer Zustand)

stationären Zustands, entlastet.

Aus Abb. 67 wird ersichtlich, daß die Kriecherholungskurve solange das Verhalten der wahren Erholungskurve widerspiegelt, solange die Zeit des Erholungsexperiments sehr viel kleiner als die Dauer des Kriechexperiments ist. Somit läßt sich das spätere Zusammensetzen der Kriecherholungskurven aus zwei Messungen mit unterschiedlichen Momenten rechtfertigen.

Auch bei den Kriecherholungsmessungen wurde bei zwei verschiedenen Dehnungen überprüft, ob das erhaltene Ergebnis lineares Verhalten widerspiegelt.

Lineares Verhalten der Kriechnachgiebigkeit muß nämlich nicht notwendigerweise auch lineares Verhalten der Kriecherholungsnachgiebigkeit zur Folge haben. Dies wird auch von Messungen an anionischem Polystyrol /66/ und an linearem HDPE /67/ berichtet, bei denen sich die Kriechnachgiebigkeit linear verhält, aber die Kriecherholungsnachgiebigkeit bei höherer Dehnung bis um den Faktor 5 bei langen Zeiten abfällt. Bei diesen Messungen hat sich gezeigt, daß die Deformationen in der Kriecherholungsnachgiebigkeit bei kurzen Zeiten noch klein sind und daher lineares Verhalten

widerspiegeln, bei längeren Zeiten jedoch die Kriecherholungskurven dann abhängig von der angelegten Spannung werden.

Als Faustregel wird von den Autoren empfohlen, das Produkt aus angelegter Spannung und dem stationären Rückstellvermögen kleiner als 0,1 zu halten, um mit Sicherheit lineares Verhalten erwarten zu dürfen.

Zusätzlich wurden die Kriecherholungsmessungen bei 160 °C einmal im Uhrzeigersinn und einmal gegen den Uhrzeigersinn durchgeführt, in dem bei den vorangegangenen Kriechmessungen die Drehrichtung des angelegten Moments durch Umpolung des Ständerstroms geändert wurde. Auch hierbei ergaben sich keine systematischen Änderungen.

Die Kriecherholungsnachgiebigkeit bei 126,7 °C wurde mit Hilfe der Leaderman Technik bestimmt: Das Kriechexperiment wurde in diesem Fall bei 170 °C durchgeführt. Nach $7 \cdot 10^3$ s hat sich im Kriechversuch der stationäre Zustand eingestellt. Danach wurde unter Belastung auf die Meßtemperatur 126,7 °C abgekühlt. Das Kriechexperiment wurde bei dieser Temperatur dann zwanzig Stunden fortgesetzt. Dabei zeigte sich, wie nach der Leaderman Technik zu erwarten ist, daß sich die Probe innerhalb dieser Zeit mit einer weit geringeren, aber konstanten Deformationsgeschwindigkeit weiter verschert. Dies bedeutet, daß sich die Probe auch bei dieser Temperatur im stationären Zustand befindet. Nach einer Kriechzeit von 20 Stunden wurde das Moment abgeschaltet und das Kriecherholungsexperiment durchgeführt.

Die große Sorgfalt und der hohe zeitliche experimentelle Aufwand, um den genauen Verlauf der erholbaren Kriechnachgiebigkeit zu erhalten, läßt die Schwierigkeiten erkennen, um die Kriecherholung bei langen Zeiten und das stationäre Rückstellvermögen wirklich exakt experimentell zu bestimmen. Unserer Erfahrung nach wäre das ohne den erforderlichen hohen experimentellen Aufwand, der daher auch ausführlich beschrieben wurde, nicht möglich gewesen.

An dieser Stelle soll noch kurz auf die Möglichkeit eingegangen werden, die Kriecherholungsnachgiebigkeit aus Messungen der Kriechnachgiebigkeiten zu bestimmen. Wenn nur Kriechnachgiebigkeiten gemessen werden, ist der Verschlaufungsübergang durch die große additive viskose Komponente überdeckt. Um diesen Übergang auch aus Messungen der Kriechnachgiebigkeit sichtbar zu machen, könnte man daran denken, die viskose Komponente von der Kriechnachgiebigkeit abziehen. Diese Methode arbeitet aber nicht zuverlässig, da die Fehler bei der Differenzbildung stark zunehmen, wenn die viskose Komponente gleich oder größer der Erholungsnachgiebigkeit wird.

($t/\eta_0 \geq J_R(t)$). Daten, die erhalten werden, wenn der viskose Beitrag größer als 50 % der gesamten Kriechnachgiebigkeit ist, müssen daher mit Vorsicht betrachtet werden und können zu irreführenden Ergebnissen führen [46,50]. Diese Aussagen gelten insbesondere für die Bestimmung des stationären Rückstellvermögens J_e aus Kriechmessungen, vor allem dann, wenn wie bei anionischen Polystyrolen oder anderen engverteilten Polymeren die erholbare Komponente sehr klein verglichen mit der viskosen Komponente ist.

Die Genauigkeit, mit der die Kriecherholungsmessungen durchgeführt worden sind, zeigt sich besonders deutlich, wenn die Kriecherholungskurven in einer halblogarithmischen Auftragung, wie in Abb. 68 dargestellt werden. In dieser Abbildung ist zusätzlich der Anfangsbereich der Kriecherholungskurven in einem vergrößerten Maßstab dargestellt.

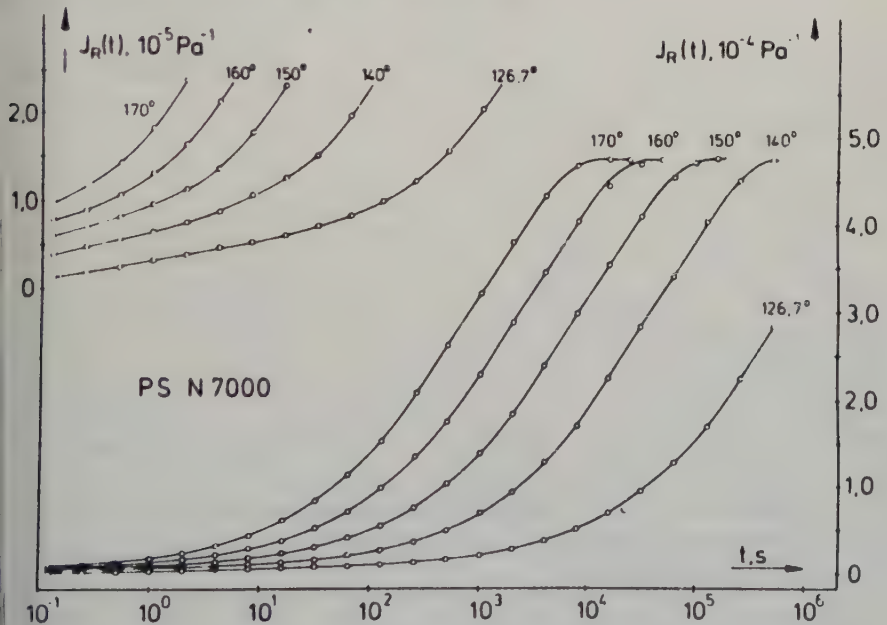


Abb. 68 Kriecherholungskurven von PS N 7000 in linearer Auftragung gegen den Logarithmus der Erholungszeit

der Vermutung von Kapitel 6 nachzugehen, daß sich bei vielen amorphen Polymeren der Anstieg zu einer Dispersionsstufe mit Hilfe von Gl.(6.16) beschreiben läßt, wurden die Werte der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ in Abb. 69 linear gegen die dritte Wurzel der Zeit aufgetragen. Wenn sich

der Anfang dieser zweiten Dispersionsstufe mit Hilfe der Andrade-Gleichung

$$J(t) = J_A + B \cdot t^{1/3} \quad (6.16)$$

beschreiben läßt, sollte sich ein Teil der Nachgiebigkeitswerte bei den verschiedenen Temperaturen durch Geraden verbinden lassen, die die Nachgiebigkeitsachse in einem Punkt schneiden. Daß dies so ist, zeigt Abb. 69.

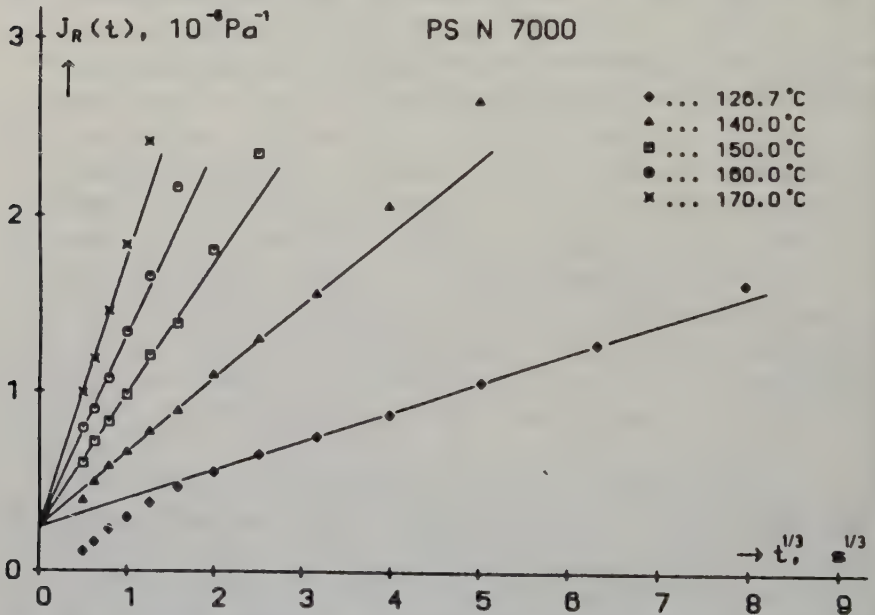


Abb. 69 Gemessene Werte der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ von PS N 7000 im Temperaturbereich von 126,7 °C bis 170 °C in Abhängigkeit von der dritten Wurzel der Kriechzeit

Man erkennt in dieser Abbildung, daß sich jeweils die Anfangswerte der Nachgiebigkeit durch eine Gerade verbinden lassen. Eine Ausnahme stellen die Anfangswerte bei 126,7 °C dar, bei denen sich durch die negative Krümmung bei kurzen Zeiten das Ende des Glas-Kautschuk Übergangs widerspiegelt. Sämtliche Geraden schneiden die Nachgiebigkeitsachse bei einem Wert von $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$. Dabei wird die Steigung der Geraden mit zunehmender Temperatur kontinuierlich größer. Weiterhin weichen die Meßpunkte mit

steigender Temperatur bei immer kürzeren Zeiten von der Geraden ab. Dies zeigt sich in einer positiven Krümmung der Meßpunkte.

An dieser Stelle wollen wir nur zeigen, daß sich die Nachgiebigkeit von PS N 7000 am Beginn dieser zweiten Dispersionsstufe mit Hilfe der Andrade-Gleichung beschreiben läßt, wie dies auch von vielen anderen amorphen Polymeren berichtet wird [26,68,87]. Eine Klärung dieses Nachgiebigkeitsverhaltens bedarf sicherlich noch mehr Informationen in diesem Meßbereich. Anzufügen bleibt, daß auch jüngst durchgeführte Messungen an Polycarbonat dieses Verhalten aufweisen.

Temperaturinvariante Darstellung der Kriecherholungsnachgiebigkeit

In Abb. 70 ist die Masterkurve für die Kriecherholungsnachgiebigkeit bei der Bezugstemperatur 126,7 °C dargestellt.

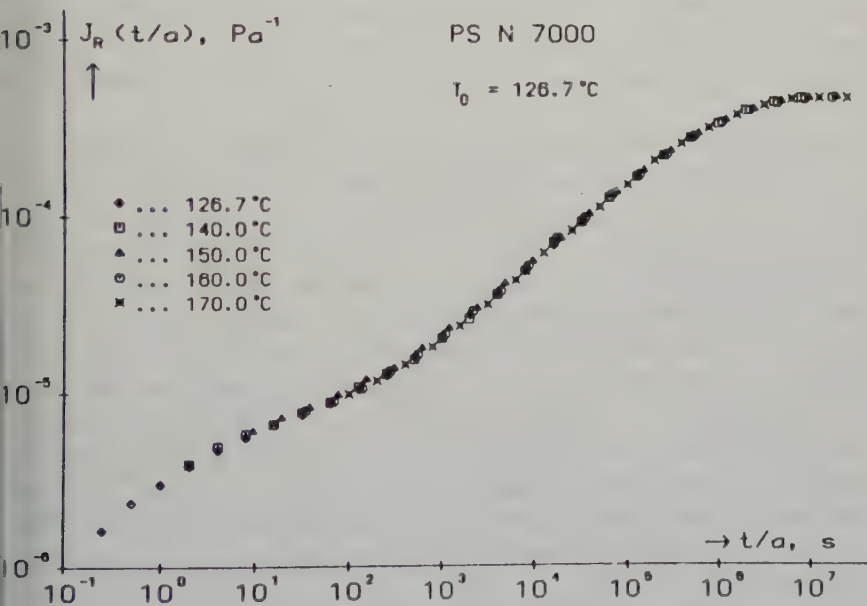


Abb. 70 Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ von PS N 7000 als Funktion der reduzierten Zeit t/a in doppeltlogarithmischer Auftragung

Da die Messungen der Kriecherholungsnachgiebigkeit bei den Temperaturen von 126,7 °C bis 170 °C über einen sehr weiten Zeitbereich durchgeführt wurden, stand damit zum erstenmal ein Meßbereich zur Verfügung, der

genügend Information liefert, um die Temperaturabhängigkeit des letzteren Übergangsgebietes nur mit Hilfe der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ zu bestimmen.

Um eine genügend genaue experimentelle Bestimmung der Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion $\log a(T, T_0)$ für die Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ durchzuführen, erfolgte die Verschiebung der einzelnen Meßkurven in der linearen Auftragung von Abb. 68 entlang der logarithmischen Zeitachse auf einem Bezugsniveau von $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$.

Die Konstanten, die die Temperaturabhängigkeit dieses Übergangs beschreiben, wurden mit Hilfe der VFTH-Gleichung bestimmt zu:

$$A = 1,57 \cdot 10^{-8}; \quad C = 1314 \text{ K}; \quad T_{\infty} = 53,5 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (7.43)$$

Zusätzlich wurden zur Sicherheit auch die Konstanten mit Hilfe der WLF Gleichung bestimmt:

$$c_1 = 7,8; \quad c_2 = 73,2 \text{ K}; \quad c_1 \cdot c_2 = 571 \text{ K} \quad (7.44)$$

Vergleicht man die Konstanten der VFTH-Gleichung in Gl. (7.43) bzw. der WLF-Gleichung in Gl. (7.44) mit denjenigen Konstanten von Gl. (7.29) bzw. Gl. (7.14), die die Temperaturabhängigkeit der Viskosität und damit das Fließverhalten beschreiben, fällt auf, daß die Konstanten nahezu die gleichen sind, wie Tabelle 7 ausweist. Diese auf den ersten Blick doch überraschende Feststellung bedeutet, daß die Temperaturabhängigkeit des Verschlaufungsübergangs zumindest experimentell nicht von der Temperaturabhängigkeit der viskosen, permanenten Deformation zu unterscheiden ist.

Um diese Aussage zu überprüfen, wurde nochmals auf die Darstellung in Abb. 68 zurückgegriffen und daraus die Zeitlagen des Verschlaufungsübergangs bei einem Nachgiebigkeitsniveau von $1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$, $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ und bei $2,84 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ (letzter gemessener Nachgiebigkeitswert bei $126,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$) bestimmt. Alle diese Zeitlagen lassen sich wiederum gut mit Hilfe der VFTH-Gleichung

$$\log t = \log A + \frac{C/2,303}{T - T_{\infty}} \quad (7.45)$$

beschreiben. Die erhaltenen Konstanten sind ebenfalls in Tabelle 7 aufgeführt.

Abb. 7: Konstanten der VFTH-Gleichung für die Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ und die Viskosität η_0 im Temperaturbereich von 126,7 °C bis 170 °C

$J_R(t)$	Nachgiebigkeitsniveau, Pa^{-1}	A	C, K	$T_\infty, ^\circ\text{C}$	c_1	c_2, K	$c_1 c_2, \text{K}$	
1. (7.45)	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	s	1323	53,4	7,8	73,4	574
	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	s	1307	53,8	7,8	73,2	567
	$2,84 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	s	1293	54,2	7,7	72,5	561
(t)								
1. (7.14)	$4,0 \cdot 10^{-3}$	-	-	53,8	7,9	72,9	579	
η_0								
1. (7.29)	-	6,1 Pas		1325	54	7,9	72,7	575

Um die Gültigkeit dieser Aussage zu verdeutlichen, wurden die Kurven von Abb. 68 in linearer Auftragung auf die Bezugstemperatur 126,7 °C mit den Konstanten der VFTH-Gleichung verschoben, die aus den Zeitlagen des

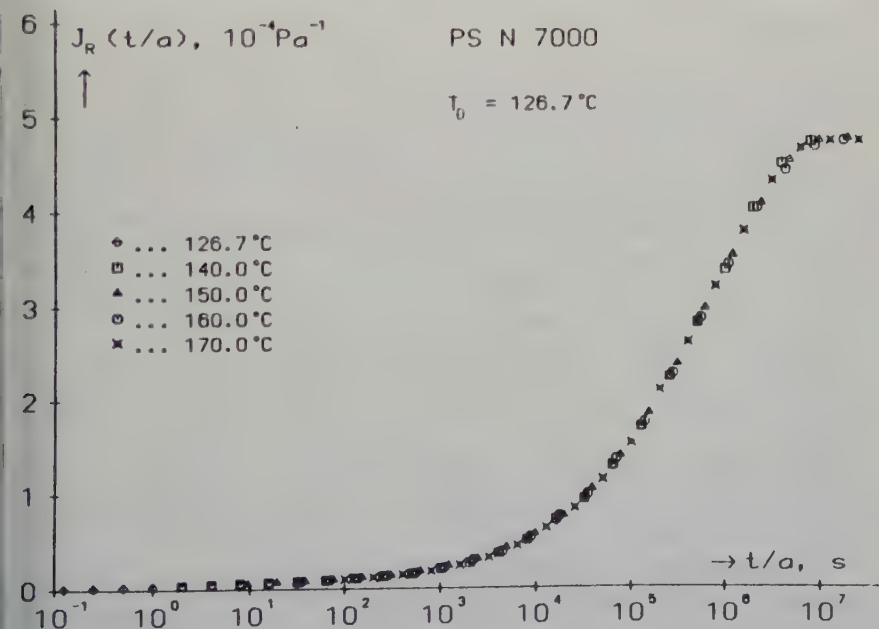


Abb. 71 Masterkurve der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ in linearer Auftragung gegen den Logarithmus der reduzierten Erholungszeit t/a

Verschlaufungsübergangs auf dem Nachgiebigkeitsniveau von $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ erhalten wurden (Gl. (7.45)). Die so erhaltene Masterkurve ist in Abb. 71 dargestellt und zeigt, wie perfekt sich die einzelnen Meßkurven durch Anwendung von Gl. (7.45) zur Deckung bringen lassen.

Die bisherigen Meßergebnisse haben gezeigt, daß in dem Zeit-Temperaturgebiet oberhalb des gummielastischen Plateaus (terminal zone) im Kriech- und Kriecherholungsversuch zwar zwei unterschiedliche Phänomene deutlich werden, die aber anscheinend beide auf denselben molekularen Mechanismus zurückzuführen sind. Zumindest besitzen beide annähernd dieselbe Temperaturabhängigkeit.

Bevor jedoch näher auf die molekulare Deutung dieses Gebietes eingegangen wird, sollen die an PS N 7000 erhaltenen Meßwerte zunächst mit Literaturdaten verglichen werden.

7.6 Vergleich der Resultate an PS N 7000 mit Literaturdaten im Fließgebiet

Zum Vergleich der an Polystyrol N 7000 erhaltenen Ergebnisse bieten sich zunächst Messungen an, die ebenfalls an technischen Polystyrolen durchgeführt wurden /69/. Dabei handelt es sich bei den untersuchten Polystyrolen um drei technische Polystyrole der Firma Arco (Dylene) und um ein technisches Produkt der Firma Dow Chemical, die durch die in Tabelle aufgeführten Daten charakterisiert sind.

Auch bei diesen Messungen fällt das hohe stationäre Rückstellvermögen der technischen Polystyrole im Verhältnis zu den anionischen Polystyrolen auf, die einen nahezu universellen Wert in der Größenordnung von $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ besitzen.

Allerdings läßt sich keine Beziehung zwischen den molekularen Daten der technischen Polystyrole und der Höhe des stationären Rückstellvermögens herstellen.

Der Wert von PS N 7000 mit $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ liegt über dem stationären Rückstellvermögen dieser technischen Polystyrole, obwohl das Verhältnis M_w/M_n von PS N 7000 nur 2,12 beträgt.

Es kann aber nicht überraschen, daß zum momentanen Zeitpunkt kein Zusammenhang zwischen dem stationären Rückstellvermögen dieser technischen Polystyrole und ihren molekularen Daten zu finden ist, da es bisher noch nicht einmal gelungen ist, das stationäre Rückstellvermögen von definier-

en Mischungen engverteilter Polymere in Abhängigkeit von deren molekularen Daten einheitlich zu beschreiben.

Tab. 8: Charakterisierung der technischen Polystyrole nach /69/

Material	M_n kg/mol	M_w kg/mol	M_w/M_n	J_e Pa-1
Dylene 8	93	221	2,38	$2,19 \cdot 10^{-4}$
Dylene 8E	104	257	2,47	$3,16 \cdot 10^{-4}$
Dylene 8G	122	292	2,39	$3,89 \cdot 10^{-4}$
Dow 666U	104	261	2,52	$1,82 \cdot 10^{-4}$
PS N 7000	182	385	2,12	$4,70 \cdot 10^{-4}$

Zwar haben sich viele Forscher und Institute seit längerer Zeit mit dieser Frage beschäftigt und jede Gruppe findet eine Beziehung zwischen dem stationären Rückstellvermögen von Mischungen und deren molekularen Daten; allerdings unterscheiden sich diese Gesetzmäßigkeiten untereinander durch die Verwendung verschiedener Mittelwerte der Molekulargewichte und deren Wichtung.

Auch dies scheint nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die meisten angegebenen Werte für J_e aus verschiedenen Meßmethoden, wie Spannungsrelaxation und Schwingungsmessungen berechnet wurden, und dazu verglichen, welcher hohe Versuchsaufwand zur genauen experimentellen Bestimmung von J_e nötig ist.

Obwohl es im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr möglich war, auch ionische Polystyrole zumindest in diesem Meßgebiet zu untersuchen, hofft der Verfasser doch, mit diesem Versuchsaufbau den Grundstein für genaue Untersuchungen des stationären Rückstellvermögens von engverteilten ionischen Polystyrolen und deren Mischungen gelegt zu haben.

Deshalb wird auch an dieser Stelle auf eine zusammenfassende Darstellung der bisher gefundenen Mischungsregeln und der Proportionalität von J_e zu den unterschiedlichsten Molekulargewichtsmittelwerten verzichtet, zumal

ein umfassender Überblick in zwei jüngst verfassten Dissertationen von Franck /70/ und Orbon /71/ zu finden ist. Weiterhin sind die Mischungsregeln auch in einer Veröffentlichung von Agarwal /72/ zu finden, der zusätzlich sämtliche J_e - Werte, die bisher an anionischen Polystyrolen gemessen wurden, diskutiert hat.

In diesem Zusammenhang bleibt noch zu erwähnen, daß die in letzter Zeit bekannt gewordene Doi-Edwards-Theorie für polydisperse Polymere eine Proportionalität des stationären Rückstellvermögens mit

$$J_e = \frac{\bar{M}_{z+4} \cdot \bar{M}_{z+3} \cdot \bar{M}_{z+2}}{\bar{M}_{z+1} \cdot \bar{M}_z \cdot \bar{M}_w} \quad (7.46)$$

voraussagt. Obwohl J_e sehr empfindlich auf die Anwesenheit von hochmolekularen Komponenten, d.h. sehr langen Ketten reagiert /11/, erscheint diese Proportionalität doch stark übergewichtet /100/.

Für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der technischen Polystyrole werden folgende charakteristische Konstanten der Vogelgleichung angegeben, die in Tabelle 9 aufgeführt sind. Wenn wir mit den angegebenen Konstanten Viskositäten bei 160 °C berechnen ergeben sich folgende Werte, die zusammen mit der Viskosität von PS N 7000 bei 160 °C ebenfalls in Tab. 9 dargestellt sind.

Tab. 9: Konstanten der VFTH-Gleichung und Viskositäten verschiedener technischer Polystyrole bei 160 °C /69/

Material	A, Pas	C	T_∞ , °C	η_0 , Pas	M_w , kg/mol
Dylene 8	$8,13 \cdot 10^{-2}$	1831	40	$3,44 \cdot 10^5$	221
Dylene 8E	$1,48 \cdot 10^{-1}$	1831	40	$6,26 \cdot 10^5$	257
Dylene 8G	$2,75 \cdot 10^{-1}$	1831	40	$1,16 \cdot 10^6$	292
Dow 666U	$1,48 \cdot 10^{-1}$	1831	36	$3,79 \cdot 10^5$	261
PS N 7000	$6,09 \cdot 10^0$	1325	54	$1,70 \cdot 10^6$	385

Bei Betrachtung der Viskositätswerte und der Molekulargewichte fällt auf, daß zumindest die Polystyrole der Fa. Arco mit zunehmenden M_w auch eine höhere Viskosität besitzen. In dieses Bild passen auch die Werte von PS N 7000. Das Produkt der Fa. Dow Chemical hat allerdings trotz eines leicht höheren Molekulargewichts als Dylene 8E eine deutlich niedrigere Viskosität. Selbst wenn man zunächst das Dowprodukt vernachlässigt, läßt sich trotzdem kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Massenmittelwert des Molekulargewichts in der Form

$$\log \eta_0 = k + 3,4 \cdot \log M_w \quad (7.47)$$

für die übrigen Polymere herstellen.

Für diese auf den ersten Blick vielleicht überraschende Feststellung, gibt es allerdings eine relativ einfache Erklärung. Ebenso wie PS N 7000 enthalten auch die übrigen technischen Polystyrole mehr oder weniger viel Zusätze von Öl, um die Verarbeitungsmöglichkeiten der Polystyrole zu verbessern. Da sich diese Zusätze, im Wert von M_w nicht bemerkbar machen, kann konsequenterweise keine eindeutige Beziehung zwischen der Viskosität

und M_w mehr erwartet werden.

Wie empfindlich die Nullviskosität η_0 auf niedermolekulare Zusätze anspricht, wird auch aus Messungen an Polystyrolen der Fa. BASF deutlich /73/. Wie aus Abb. 72 ersichtlich ist, lassen sich nach Messungen von Münstedt nahezu die Viskositäten der BASF-Produkte in guter Näherung durch die Beziehung

$$\eta_0 = k \cdot M_w^{3,5} \quad (7.48)$$

beschreiben.

Dem Produkt PS 4 wurden zusätzlich nur wenige Prozent Schmiermittel zugesetzt. Während sich das aus der GPC-Kurve ermittelte M_w nicht ändert, führt der Zusatz zu einem drastischen Absinken der Nullviskosität (ausgefüllter Kreis).

Solche niedermolekularen Komponenten haben sich auch auf viele Messungen an

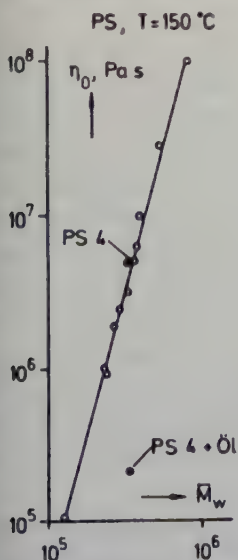


Abb. 72 Abhängigkeit der Nullviskosität von Polystyrol vom Molekulargewicht M_w nach Münstedt /73/

anionischen Polystyrolen störend ausgewirkt. Bei verschiedenen Messungen hat sich gezeigt, daß diese niedermolekularen Anteile, die von Vakuumfett oder auch Benzol herrühren, Proben aus anionischem Polystyrol teilweise kontaminiert haben /66,75/. Ein signifikantes Beispiel für diese unerwünschten niedermolekularen Komponenten ist das Dow Polystyrol S 109, das verglichen mit anderen anionischen Polystyrolen, sich sowohl in der Lage des Glas-Kautschuk Übergangs auf der logarithmischen Zeitachse als auch im Viskositätsverhalten deutlich unterscheidet /76/. Pikanterweise scheint dieses anionische Dow Polystyrol identisch mit einem NBS-Standard zu sein /76,77/. Allerdings soll damit nicht gesagt sein, daß die gesamte Dow Serie von anionischen Polystyrolen anderen anionischen Polystyrolen unterlegen ist. Es gibt nämlich eine Anzahl von Veröffentlichungen, in denen überraschende und unerwartete Resultate auch von anderen engverteilten Polymeren berichtet werden /66,78/.

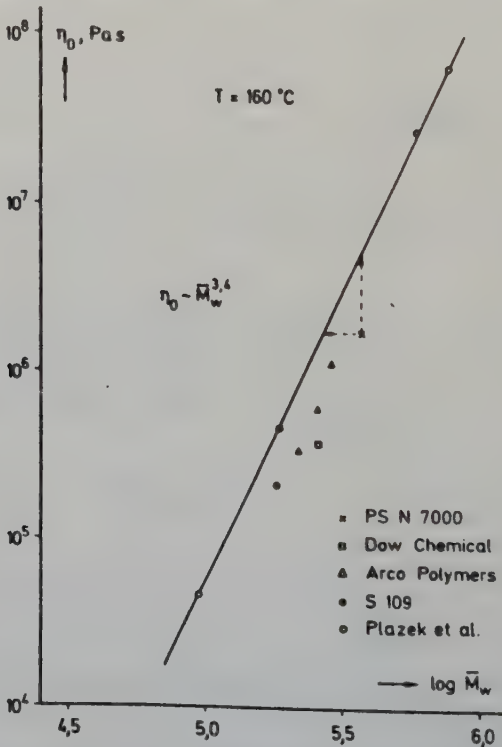


Abb. 73 Nullviskosität η_0 verschiedener anionischer und technischer Polystyrole in Abhängigkeit von ihrem mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_w$

Interessehalber kann man abschätzen, welchem "effektivem" $\bar{M}_w$ von PS N 7000 die gemessene Viskosität bei 160 °C entsprechen würde. Dazu wurden aus Literaturdaten /48,66,76/ die Viskositäten von vier anionischen Polystyrolen (o) zusammen mit PS N 7000 (*) gegen ihr Molekulargewicht in Abb. 73 aufgetragen.

In dieser Abbildung sind zusätzlich die vier technischen Polystyrole aus Tab. 8 mit eingetragen (Δ Arco, □ Dow). Der ausgefüllte Kreis entspricht dem Viskositätswert des anionischen Polystyrols Dow S 109, der ebenfalls deutlich unterhalb des Wertes des anionischen Polystyrols L 2 liegt, obwohl beide Polymere nahezu dasselbe M_w haben. Aus Abb. 73 wird auch deutlich, daß sich die Werte der vier anionischen Polystyrole in dieser doppeltlogarithmischen Auftragung in guter Näherung mit einer Geraden der Steigung 3,4 verbinden lassen.

Aus der Abweichung der Viskositäten von PS N 7000 von der Lage der anionischen Polystyrole läßt sich ein "effektives" M_w von ca. 275 kg/mol abschätzen.

7.7 Molekulare Deutung des Fließgebiets

Bei der Deutung des molekularen Mechanismus kann man zunächst davon ausgehen, daß alle Polymere oberhalb eines kritischen Molekulargewichts ein temporäres Verschlaufungsnetzwerk ausbilden. Dabei kann man sich bildlich das Entstehen von Verschlaufungen vorstellen, wie sich lange Spaghettifäden miteinander ertwickeln. Allerdings können die Knotenpunkte eines solchen Netzwerks real natürlich auch Verhakungen, oder Stellen von dichten Parallellagerungen von Ketten durch hohe Bindungskräfte sein. Im Allgemeinen sind es somit örtliche Hindernisse im Polymer, die dann temporäre Vernetzungspunkte darstellen.

Sämtliche Polymere, die ein Verschlaufungsnetzwerk ausbilden, zeigen bei deutlich erkennbare Übergänge, die durch ein mehr oder weniger ausgeprägtes gummielastisches Plateau voneinander getrennt sind. Bei den folgenden Betrachtungen beschränken wir uns zunächst auf engverteilte Polymere.

Der Übergang bei kürzeren Zeiten wird als Glas-Kautschuk Übergang (transition region) bezeichnet und rührt von der verzögerten gekoppelten Bewegung von Segmenten der Polymerketten zwischen angrenzenden Verschlaufungspunkten her. Dieser Übergang ist bei genügend langen Ketten unabhängig von der Kettenlänge.

Das zweite Übergangsgebiet (terminal region), das sich im Kriechversuch als sogenanntes Fließgebiet äußert, wird im Kriecherholungsversuch als Verschlaufungsübergang sichtbar. Wie dieser Name bereits andeutet, nimmt man an, daß dieses zweite Übergangsgebiet mit einer Umordnung und Neuangepassung der Knotenpunkte des Verschlaufungsnetzwerks zusammenhängt. Damit ist die Lage dieses Übergangsgebiets auf der logarithmischen Zeitachse relativ zum Glas-Kautschuk Übergang bei engverteilten Polymeren stark von der Kettenlänge abhängig. Dieser molekulare Mechanismus ist sowohl für die irreversible Deformation, und damit für das Fließen, als auch für die reversible Deformation, und damit für den Verschlaufungsübergang verantwortlich.

Experimentell zeigt sich dies dadurch, daß der Beitrag zum viskosen Fließen zum selben Zeitpunkt einsetzt, bei dem auch der Anstieg zur zweiten Dispersionsstufe erfolgt. Dies wird auch an Messungen an PS N 700 deutlich, wie ein Blick auf Abb. 65 zeigt. Viskoses Fließen kann nämlich ohne die Bewegungen von gesamten Ketten über einen weiten Bereich und das erst damit verbundene Entschlaufungsmöglichkeit der Molekülketten nicht stattfinden.

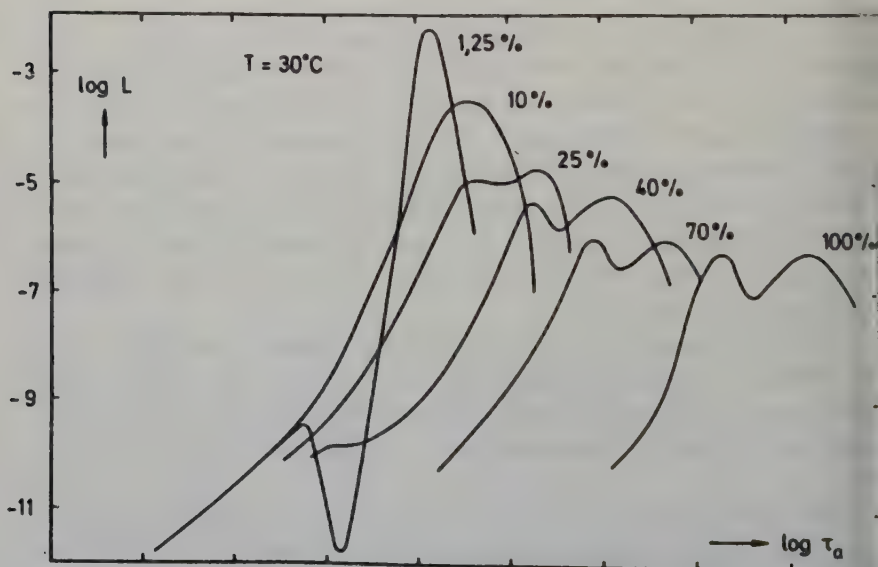


Abb. 74 Retardationsspektrum von PS in TCP-Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung nach Plazek /48/

Illustrativ läßt sich die Ausbildung eines Verschlaufungsnetzwerks an Hand von Messungen an PS in verschiedenen konzentrierten Lösungen darstellen, die von Plazek /48/ durchgeführt wurden, wenn man statt der Nachgiebigkeitsfunktion das Retardationsspektrum betrachtet, das in Abb. 74 dargestellt ist. Dabei entspricht ein Maximum im Retardationsspektrum einer Dispersionsstufe in der Nachgiebigkeit; das Maximum bei kurzen Retardationszeiten kann dem Glas-Kautschuk Übergang zugeordnet werden.

An Hand dieser Abbildung läßt sich unserer Meinung nach deutlich zeigen, wie sich bei der 25 % Lösung die Ausbildung des Netzwerks durch ein weites Maximum im Retardationsspektrum bemerkbar macht. Die Erscheinung eines zweiten Maximums wird auch bei Messungen an Polymeren immer dann beobachtet, wenn sich in der Nachgiebigkeit ein gummielastisches Plateau ausbildet. Im Fall der 10 % Lösung kann sich noch kein Verschlaufungsnetzwerk ausbilden, so daß nur ein Maximum zu sehen ist. (Bei der 1,25 % Lösung ist bei kurzen Zeiten noch ein kleines Maximum zu sehen, das vom Lösungsmittel herrührt.) Bei Konzentrationen über 25 %, nimmt das Niveau beider Maxima mit zunehmender Konzentration ab, wobei die Höhe der zweiten Maxima geringfügig größer als die der ersten Maxima ist.

Um den experimentell gefundenen Anstieg der Kriecherholungsnachgiebigkeit vom Nachgiebigkeitswert des gummielastischen Plateaus, J_N , auf den Wert des stationären Rückstellvermögens, J_e , um den Faktor zwei bis drei ausbilden zu machen, hat Plazek den Begriff des "effektiven Verschlaufungsnetzwerks" eingeführt /41/.

Nach diesen Vorstellungen nimmt man an, daß nicht stets alle Verschlaufungen des temporären Netzwerks in gleicher Weise die gesamte Last tragen können. Vielmehr können nach Kriechzeiten, die kurz gegen die Lebensdauer der Verschlaufungen sind, alle Verschlaufungen des Netzwerks wirksam sein, so daß sich in einer hohen Elastizität und damit in einer relativ niedrigen Nachgiebigkeit des Netzwerks, J_N , bemerkbar macht. Wird die Dauer des Kriechexperiments vergleichbar mit der Lebensdauer der Verschlaufungen, dann werden Verschlaufungen während des Kriechexperimentes gelöst und neu gebildet. Von diesem Zeitpunkt an wird nur ein Teil der Verschlaufungen zur Elastizität des Netzwerks beitragen können, was zu einer höheren Nachgiebigkeit J_e führt. Auch während des jetzt schon einsetzenden Kriechprozesses bleibt immer noch eine Speicherung von Energie möglich, dadurch die Ketten zwischen den neu gebildeten Verschlaufungen weiter orientieren.

Weiterhin erfordert die experimentelle Feststellung, daß J_e oberhalb

eines gewissen kritischen Molekulargewicht M_c' (Abb. 75) unabhängig vom Molekulargewicht wird, eine Änderung der Struktur des Netzwerks mit dem Molekulargewicht. Dies bedeutet, daß die Anzahl der Verschlaufungspunkte unabhängig vom Molekulargewicht und damit die Anzahl der Verschlaufungspunkte pro Molekül proportional der Kettenlänge ist.

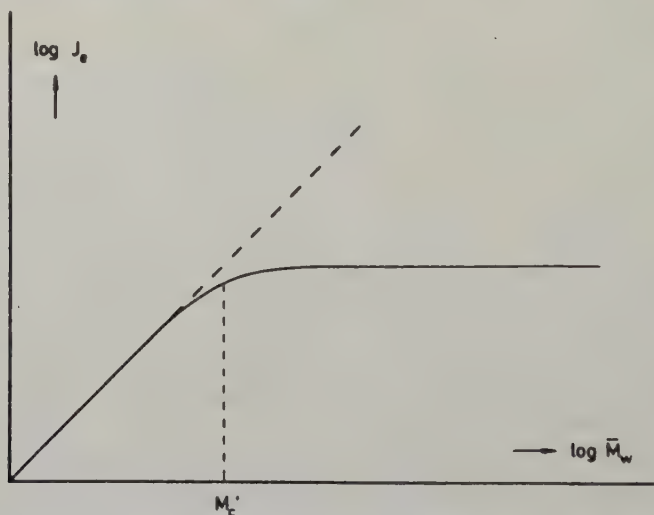


Abb. 75 Abhängigkeit von J_e vom Molekulargewicht

Die Länge der Ketten bestimmt daher natürlich auch stark die Zeit, die nötig ist, um bei Messungen der Kriechnachgiebigkeit in den stationären Zustand zu kommen. Da das Molekulargewicht ein Maß für die Länge der Kette ist, wird sich also das Fließgebiet und die Lage des Verschlaufungsübergangs mit zunehmenden Molekulargewicht zu längeren Zeiten verschieben. Experimentell hat sich gezeigt, daß die Verschiebung mit der 3,4-ten Potenz des Molekulargewichts geht.

Diese Gesetzmäßigkeit wird aus Abb. 76 deutlich, in der die Retardationsspektren von drei anionischen Polystyrolen mit unterschiedlichen Molekulargewichten gezeigt sind. Dabei verschieben sich die zweiten Maxima mit der 3,4-ten Potenz des Molekulargewichts relativ zum ersten Maximum.

Bei breitverteilten Polymeren haben die kürzeren Ketten kleinere Endretardationszeiten als die langen Ketten und können daher bei experimentellen Zeiten, die größer als ihre Endretardationszeiten sind, nicht mehr

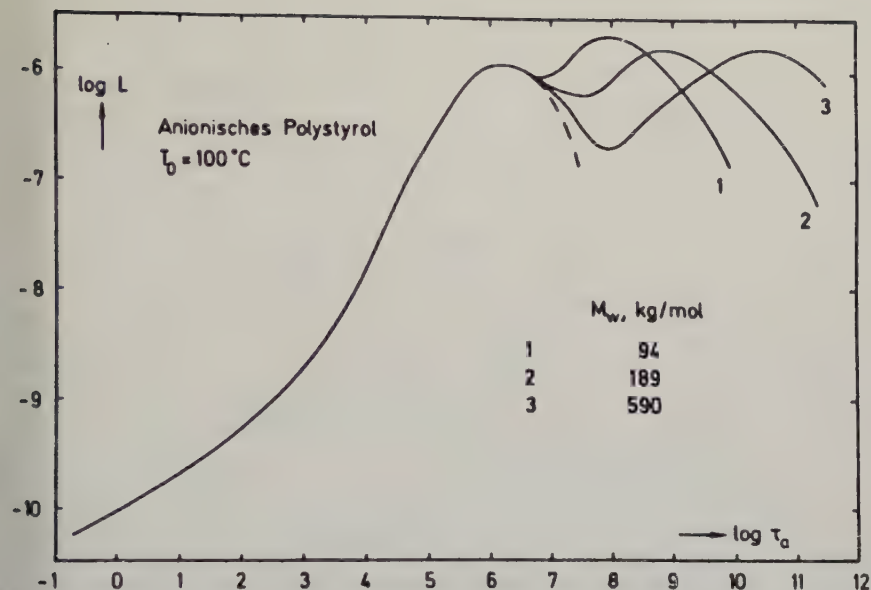


Abb. 76 Retardationsspektrum von vier anionischen Polystyrolen nach Plazek /41/

effektiv am Verschlaufungsnetzwerk teilnehmen. Bei diesen Zeiten spielen sie daher nur noch die Rolle eines hochviskosen Verdünnungsmittels. Die übriggebliebenen Ketten, die noch nicht orientiert sind, tragen daher einen überproportionalen Anteil der Belastung und können somit mehr orientiert werden. Der Effekt ist daher eine weit ausgeprägtere Dispersionsstufe und ein viel höheres J_e .

Zusammenfassend läßt sich über den Einfluß des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung auf die Kriech- und Kriecherholungsnachgiebigkeit folgendes sagen. Betrachtet man zunächst monodisperse Polymere, oder realistischer, Polymere mit sehr enger Verteilung, verschiebt ein zunehmendes Molekulargewicht die Nachgiebigkeitskurven im Fließgebiet zu längeren Zeiten. Diese Verschiebung erfolgt unterhalb eines kritischen Molekulargewichts proportional zum Molekulargewicht, oberhalb mit der 1,4-ten Potenz des mittleren Molekulargewichts (Abb. 77).

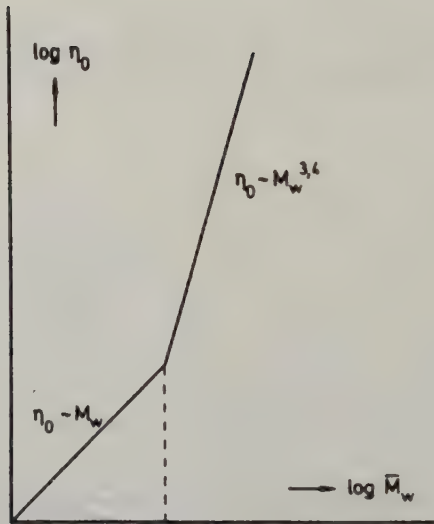


Abb. 77: Abhängigkeit der Nullviskosität vom Molekulargewicht

Das stationäre Rückstellvermögen J_e nimmt ebenfalls bis zu einem kritischen Molekulargewicht proportional mit dem Molekulargewicht zu (Abb. 75). Da in diesem Gebiet noch keine Verschlaufungen wirksam sind spiegelt J_e einfach die Dehnbarkeit der Ketten wider und ist somit proportional der Länge der Ketten und daher auch proportional zum Molekulargewicht $\bar{M}_w$ /45,79/. Oberhalb eines kritischen Molekulargewichts ist J_e unabhängig vom Molekulargewicht und hat für sämtliche anionische Polystyrole einen nahezu universellen Wert von $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ /41,76,80/.

Bei polydispersen Polymeren bleibt die Lage der Kriechnachgiebigkeit auf der Zeitachse im stationären Zustand unempfindlich von der Breite der Verteilung. Im Gegensatz dazu wird die Kriecherholungsnachgiebigkeit und damit auch J_e aber stark von der Breite der Verteilung beeinflusst. Schematisch ergibt sich damit für die Kriech- und Kriecherholungsnachgiebigkeit der in Abb. 78 dargestellte Verlauf ist.

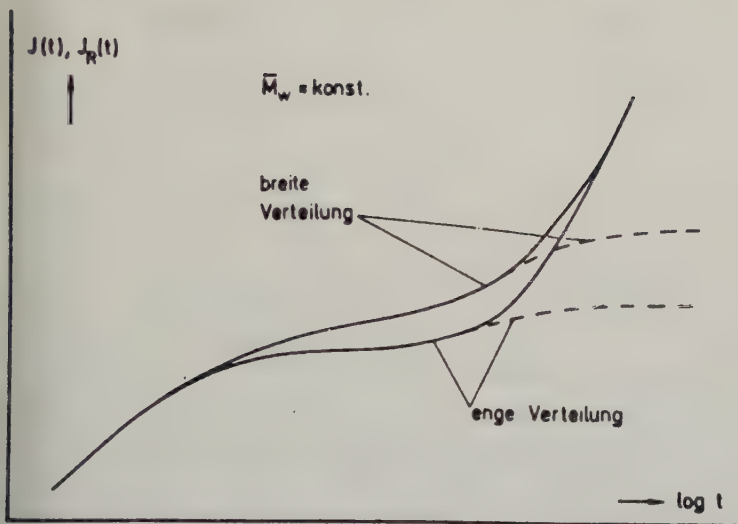


Abb. 78: Schematischer Verlauf der Kriech- und Kriecherholungsnachgiebigkeit für Polymere mit enger und breiter Molekulargewichtsverteilung

3 Glas-Kautschuk Übergang

In Abb. 79 sind die Kriechnachgiebigkeiten von PS N 7000 im Bereich des Glas-Kautschuk Übergangs in Abhängigkeit von der Kriechzeit in doppeltlogarithmischer Auftragung bei sechs Temperaturen von 95 °C bis 120 °C gestellt.

Der Nachgiebigkeitsbereich erstreckt sich von $5 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ bis 10^{-5} Pa^{-1} . Die untere Grenze des Nachgiebigkeitsbereichs ist durch die minimal mögliche Auflösung bei den eingesetzten Probandimensionen und maximal zur Verfügung stehenden Moments festgelegt. Die bei den sechs Temperaturen gemessenen Nachgiebigkeiten erstrecken sich über nahezu 8 Dekaden auf der logarithmischen Zeitachse von $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ bis zu $1 \cdot 10^6 \text{ s}$. Auch bei den dargestellten Kriechnachgiebigkeiten wurde durch Nachmessungen in einem jeweils kürzeren Zeitintervall überprüft, ob sich die Werte der Kriechnachgiebigkeit bei $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ auf der logarithmischen Zeitachse reproduzieren läßt.

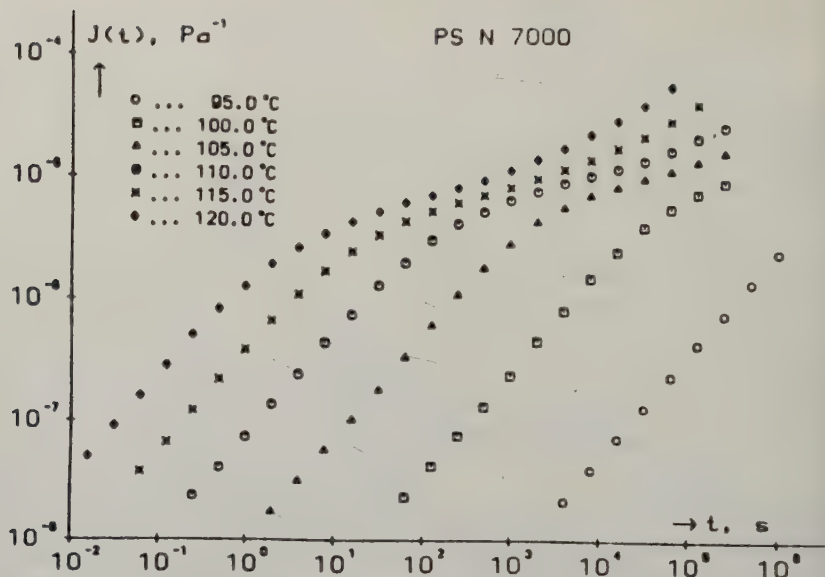


Abb. 79: Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ von PS N 7000 als Funktion der Kriechzeit in doppellogarithmischer Auftragung im Glas-Kautschuk Übergangsbereich

Der Einfluß der Temperatur auf die Kriechnachgiebigkeit ist in diesem Gebiet am stärksten ausgeprägt. Eine Änderung von 5°C verschiebt die Nachgiebigkeit bei Annäherung an die Glastemperatur um mehr als eine Dekade in der logarithmischen Zeitachse zu längeren Zeiten. Vergleicht man die Nachgiebigkeiten bei der selben Kriechzeit, kann sich die Nachgiebigkeit um mehr als einen Faktor 35 ändern. Unter den ungünstigsten Umständen kann daher eine Temperaturungenauigkeit von $0,2\text{ K}$ zu einem Fehler in der Nachgiebigkeit von bis zu 20% führen. Dies zeigt nochmals deutlich, welche hohen Anforderungen an die Thermostatierung der Probe gestellt werden müssen und erklärt den experimentellen Aufwand, bei den Messungen im Glas-Kautschuk Übergang mit einer speziellen Thermostatiereinheit zu arbeiten.

Bei den Messungen bei 100°C und 95°C wurde darauf geachtet, daß sich die Probe bei diesen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befunden hat. Den Verlauf der gezeigten Nachgiebigkeiten bei tiefen Temperaturen erhält man nur dann, wenn während der Messung keine

Volumenrelaxation mehr stattfindet. Zu diesem Zweck wurden die Proben bei den tiefen Temperaturen genügend lange vorkonditioniert, um zu gewährleisten, daß sich ein Gleichgewichtsvolumen eingestellt hat, bevor mit den Messungen begonnen wurde. Die benötigten Zeiten wurden aus Volumenrelaxationsmessungen erhalten, die an demselben Material durchgeführt wurden /81/.

Die gezeigten Kriechnachgiebigkeiten durchlaufen den Glas-Kautschuk Übergang bei allen Temperaturen mit einer konstanten doppeltlogarithmischen Steigung von 0,85 - 0,86. Dabei verschiebt sich die Lage der Kriechnachgiebigkeit auf der logarithmischen Zeitachse mit abnehmender Temperatur zu immer längeren Zeiten, wobei die Verschiebung bei Annäherung an die Glastemperatur stark zunimmt.

Im Bereich von 10^{-6} Pa^{-1} münden die Kriechkurven in das gummielastische Plateau ein. Bei den höheren Temperaturen macht sich bei längeren Zeiten bereits der Anstieg zur zweiten Dispersionsstufe bemerkbar.

Temperaturinvariante Darstellung des Glas-Kautschuk Übergangs

Normalerweise werden die Verschiebungsfaktoren zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Glas-Kautschuk Übergangs durch eine rein manuelle horizontale Verschiebung der Nachgiebigkeitskurven unter Verwendung der jeweiligen unteren und oberen Ausläufer der Kurven gewonnen. Dies kann unter Umständen zu einer leichten Verfälschung der Konstanten des Verschiebungsgesetzes führen. Durch die große Breite des experimentellen Fensters und die große Anzahl von Meßkurven, die die Mittellage des Glas-Kautschuk Übergangs durchlaufen, können wir die Zeitlage der Kriechnachgiebigkeit bei einem konstanten Nachgiebigkeitswert von $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ benutzen. Dieser Nachgiebigkeitswert von $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ erwies sich als die Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs in logarithmischer Auftragung der Nachgiebigkeit gegen die Temperatur bei einer konstanten Kriechzeit von 16 s, wie aus Abb. 80 ersichtlich ist.

Da die Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs in dieser Auftragung mit der Temperatur von 105°C zusammenfällt, wurde diese Temperatur auch als Referenztemperatur für die durchgeführte Zeit-Temperaturverschiebung gewählt. Die Meßpunkte bei den Temperaturen unterhalb 105°C wurden aus

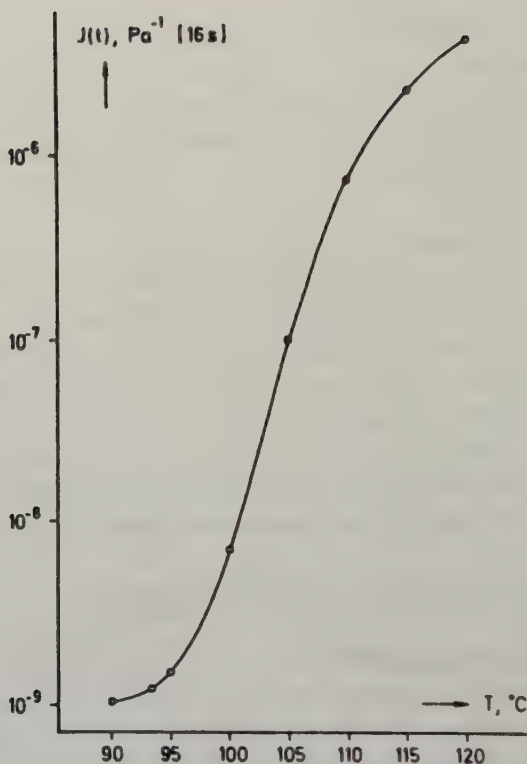


Abb. 80: Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ von PS N 7000 bei einer Kriechzeit von 16 s in Abhängigkeit von der Temperatur

Kriechmessungen erhalten, die an demselben Material an einem modifizierten Torsionskriechapparat von TNO durchgeführt wurden [82,83].

In Abb. 81 sind die logarithmischen Zeitlagen der Nachgiebigkeit bei $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ gegen die Temperatur aufgetragen. Diese Zeitlagen lassen sich hervorragend mit Hilfe der VFTH-Gleichung

$$\log t = \log A + \frac{C/2,303}{T - T_{\infty}} \quad (7.48)$$

beschreiben.

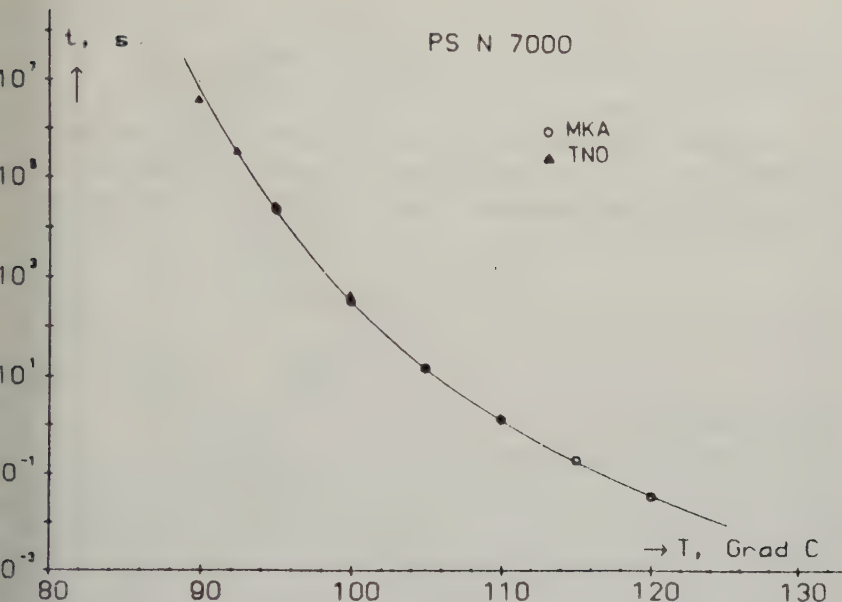


Abb. 81 Zeitlagen der Mitte des Glas-Kautschuk Übergang bei $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$
Abhängigkeit von der Temperatur

In Abb. 82 sind diese charakteristischen Zeitlagen gegen $1/(T - T_{\infty})$ aufgetragen, die aus den in Abb. 78 gezeigten Kriechnachgiebigkeiten erhalten wurden. Aus Abb. 82 ist klar zu erkennen, daß sich alle Meßpunkte exzellent mit Hilfe einer Geraden darstellen lassen. Die ermittelten Konstanten betragen

$$A = 2,44 \cdot 10^{-9} \text{ s}; \quad C = 927,6 \text{ K}; \quad T_{\infty} = 64,0^{\circ} \text{C} \quad (7.49)$$

mit ergeben sich folgende WLF-Konstanten für die Bezugstemperatur $T_g = 105^{\circ} \text{C}$.

$$c_1 = 9,82; \quad c_2 = 41 \text{ K}; \quad c_1 \cdot c_2 = 402,9 \text{ K} \quad (7.50)$$

Die Konstanten der Verschiebungsfunktion $\log a$ wurden in diesem Fall zusätzlich auch aus der WLF-Gleichung bestimmt. Die so ermittelten Konstanten lauten:

$$c_1 = 9,8; \quad c_2 = 41,1 \text{ K}; \quad c_1 \cdot c_2 = 402,6 \text{ K} \quad (7.51)$$

Ein Vergleich dieser Konstanten mit den nach der VFTH-Gleichung ermittelten Konstanten zeigt, wie genau und exzellent in diesem Fall die Zeitlage der Nachgiebigkeit bei 105 °C gemessen wurde, da sich die Konstanten kaum unterscheiden.

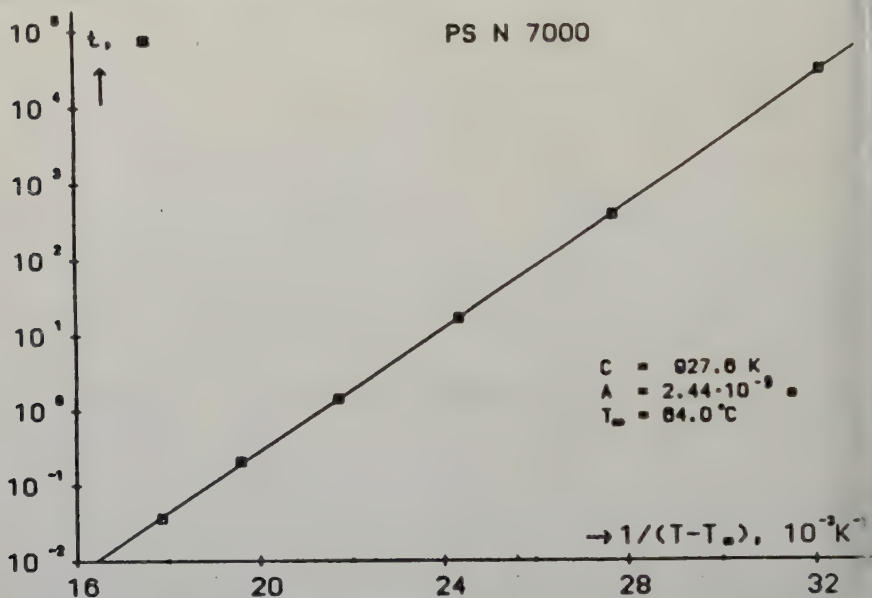


Abb. 82: Logarithmische Zeitlage der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs in Abhängigkeit von $1/(T - T_{\infty})$

Weit weniger befriedigend erscheint allerdings zunächst ein Blick auf Abb. 83, in dem die Kriechnachgiebigkeiten $J(t)$ mit den obigen Konstanten auf die Bezugstemperatur $T_0 = 105 \text{ °C}$ geschoben wurden.

Bei Betrachtung von Abb. 83 fallen deutlich zwei sich unterschiedlich verhaltende Nachgiebigkeitsbereiche auf.

Im Bereich der Nachgiebigkeit, in dem der Glas-Kautschuk Übergang durch eine konstante doppeltlogarithmische Steigung gekennzeichnet ist, lassen sich die Nachgiebigkeiten sehr gut mit einer einheitlichen Masterkurve darstellen, wie an Hand von Abb. 79 zu erwarten war.

Ab einem Nachgiebigkeitsniveau in der Nähe von $1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ erfolgt ein systematisches Auffächern der Nachgiebigkeitskurven. Dabei biegen die Nachgiebigkeitskurven mit zunehmender Temperatur immer früher aus der oben

erwähnten Masterkurve ab und verlaufen mit zunehmender Kriechzeit und zunehmender Temperatur jeweils systematisch unterhalb der Nachgiebigkeits-

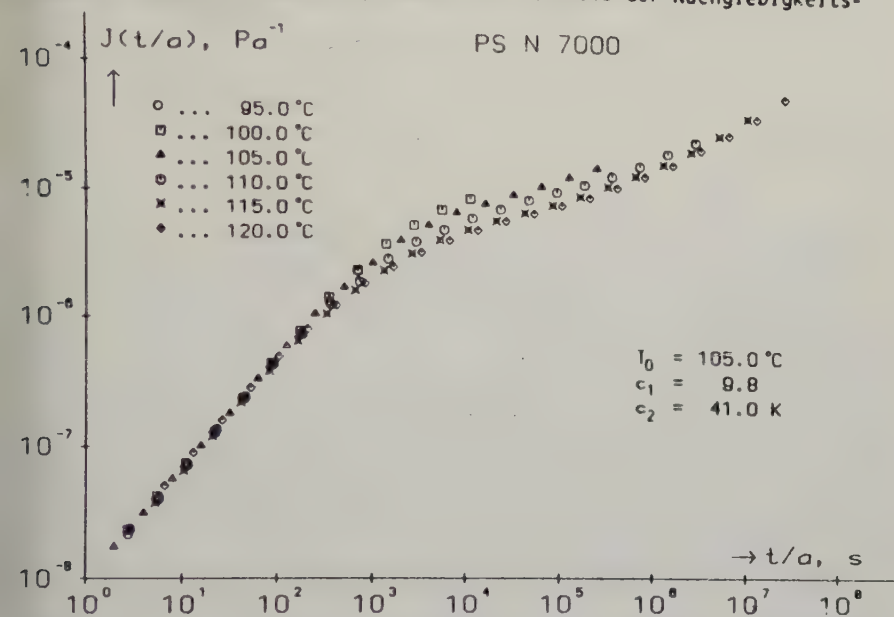


Abb. 83 Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$ von PS N 7000 als Funktion der reduzierten Kriechzeiten t/a in doppeltlogarithmischer Auftragung

kurven bei den jeweils tieferen Temperaturen. Weiterhin ist auffallend, daß der Abstand zwischen den Kurven im Plateaugebiet systematisch mit zunehmender Temperatur immer kleiner wird, bis er, wie später gezeigt werden wird, bei 126,7 °C nahezu völlig verschwindet.

Im Hinblick auf diesen überraschenden Verlauf der Kriechnachgiebigkeit in Abb. 83 müssen zunächst drei Bemerkungen gemacht werden:

Als erstes stellt sich natürlich wieder die Frage, ob man nicht statt der Nachgiebigkeiten, die um den Faktor $\rho \cdot T / \rho_0 \cdot T_0$ reduzierten Nachgiebigkeiten betrachten muß, da eine solche Reduzierung sicherlich in die richtige Richtung führen würde. Allerdings zeigen genaue Messungen des spezifischen Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur, daß sich der Reduktionsfaktor maximal von 0,98 auf 1,03 in diesem Temperaturbereich ändert. Folglich beeinflusst dieser Reduktionsfaktor die Verschiebung des Übergangs sicherlich nicht signifikant, zumal die maximale Abweichung von der Kurve bei 105 °C bis zu 73 % beträgt.

Die auffallende Diskrepanz im "Knie" dieser Masterkurve hätte sich nicht bemerkbar gemacht, wenn nicht ein so großer Meßbereich auf der Zeitachse überstrichen worden wäre.

Der mit abnehmender Temperatur immer schnellere Anstieg der Nachgiebigkeit im Plateaugebiet wird auch von Messungen an anionischen Polystyrolen berichtet /76/. Allerdings sind auch diese Messungen nicht über einen solchen breiten Zeitbereich und vor allem nicht bei so vielen Temperaturen durchgeführt worden, so daß sich dieses anormale Verhalten im gummielastischen Plateau bei der Erstellung von Masterkurven auf den ersten Blick nicht so signifikant bemerkbar macht.

Für das Verhalten im gummielastischen Plateau kann es unserer Meinung nach drei Erklärungen geben:

1. Die Aufspaltung im Plateaugebiet kann andeuten, daß nicht alle Retardationszeiten im Glas-Kautschuk Übergang und im gummielastischen Plateau dieselbe Temperaturabhängigkeit besitzen. Allerdings erscheint es uns sehr zweifelhaft, aus diesem extrem flachen Gebiet eine Temperaturabhängigkeit eines neuen molekularen Mechanismus mit vertretbarer experimenteller Genauigkeit zu bestimmen.

2. Das Verhalten rührt von nichtlinearen Effekten her. Wenn dies so ist, kann zunächst die Spannung als Ursache für nichtlineare Effekte ausgeschlossen werden, da sämtliche Kriechnachgiebigkeiten mit einer konstanten Spannung von $6,3 \cdot 10^3$ Pa gemessen wurden.

Bedingt durch die gleiche Spannung ist allerdings die Deformation bei den höheren Temperaturen größer. Um auch den Effekt einer unterschiedlichen Deformation auszuschließen, mußte man das Kriechverhalten auch bei unterschiedlichen Spannungen untersuchen.

Jedoch hat sich gezeigt, daß bei den Messungen an dem anionischen Polystyrol, wie später gezeigt wird, qualitativ genau das gleiche Verhalten auftritt, obwohl diese Messungen mit unterschiedlichen Spannungen durchgeführt wurden. Auch hier liegt die Nachgiebigkeitskurve, die bei höherer Temperatur gemessen wurde, nach durchgeführter Verschiebung der jeweils gleichen Deformation deutlich unter der bei tieferer Temperatur gemessenen Kurve. Wir glauben daher die Schlußfolgerung ziehen zu dürfen, daß nichtlineare Effekte als Ursache für dieses Verhalten anscheinend nicht in Frage kommen.

3. Für eine dritte Erklärung muß man zunächst die gummielastische Theorie betrachten, die häufig auch auf das Verhalten von temporären Verschlaufungsnetzwerken angewandt wird. Diese Theorie stellt einen Zusammenhang

zwischen dem Wert der Nachgiebigkeit im gummielastischen Plateau J_N und einem mittleren Molekulargewicht M_e her, das als das Molekulargewicht zwischen zwei Verschlaufungen definiert wird.

$$J_N = \frac{M_e}{\rho \cdot R \cdot T} \quad (7.52)$$

Dabei wird im allgemeinen vorausgesetzt, daß der Wert der Nachgiebigkeit im gummielastischen Plateau unabhängig von der Temperatur und von der Kriechzeit ist. Dies bedeutet, daß man annehmen muß, daß sich das mittlere Molekulargewicht zwischen den Verschlaufungspunkten proportional mit dem Produkt aus der Dichte und der absoluten Temperatur ändert. Da sich diese Größe von 105 °C auf 120 °C nur um 3 % bzw. von 105 °C auf 100 °C nur um 0,8 % ändert, können wir bei den folgenden Betrachtungen diesen Faktor $\rho \cdot T$ jedoch vernachlässigen. Diese geringfügige Änderung ist unserer Meinung nach nicht meßbar, da eine genaue Angabe des Wertes von J_N aus experimentellen Daten sehr schwierig und mit Fehlern behaftet ist, die über die oben genannten Prozentzahlen hinausgehen.

Ganz andere Verhältnisse liegen aber bei der Darstellung in Abb. 83 vor, aus der deutlich wird, wie stark sich die gemessenen Nachgiebigkeiten im gummielastischen Plateau im Verhältnis zu der Nachgiebigkeit bei der Bezugstemperatur $T_0 = 105$ °C mit der Temperatur ändern. Da bei diesen Messungen das gummielastische Plateau erstmals bei mehreren Temperaturen auch über lange Zeiten erfaßt wurde, läßt sich experimentell zeigen, daß die Nachgiebigkeit im gummielastischen Plateau bei tiefen Temperaturen deutlich höher liegt, und mit zunehmender Temperatur immer weiter abnimmt, bis bei Temperaturen oberhalb 126,7 °C keine weitere Abhängigkeit von J_N mit zunehmender Temperatur zu erkennen ist. Will man dieses Verhalten mit Gl. (7.52) erklären, muß man annehmen, daß M_e mit zunehmender Temperatur systematisch kleiner wird. Da die Größe M_e , zusammen mit dem Molekulargewichtswert $\bar{M}$, die Anzahl der Verschlaufungen pro Molekül festlegt ($n = \bar{M}/M_e$), muß die Anzahl der Verschlaufungen mit zunehmender Temperatur größer werden.

Betrachtet man nochmals Abb. 83 bzw. Abb. 86, würde dies bedeuten, daß erst oberhalb einer Temperatur von 126,7 °C, die Verschlaufungskonzentration konstant wird. Unterhalb dieser Temperatur können sich noch nicht alle Verschlaufungen ausgebildet haben. Je tiefer die Temperatur wird,

desto weniger Verschlaufungen haben sich gebildet, die zur Elastizität des Netzwerks beitragen können, so daß bei tieferen Temperaturen das Netzwerk nicht voll entwickelt ist. Dies würde sich dann in der beobachteten höheren Nachgiebigkeit bemerkbar machen.

An dieser Stelle wollen wir noch folgende Feststellungen treffen:

Dieses "anormale" Verhalten im gummielastischen Plateau tritt bei allen in dieser Arbeit vermessenen Polymeren auf. Da es nicht nur bei Polystyrol, ob es nun als technisches oder anionisches Polystyrol vorliegt, sondern auch bei Polycarbonat gefunden wird, kann es sicherlich kein materialspezifisches Phänomen sein.

Unterstützt wird diese Feststellung zum einen durch Messungen an anderen amorphen Polymeren /84/ und zum anderen durch Messungen an Polystyrol an unserem eigenen Institut an zwei anderen Torsionskriechapparaturen /83,85,86/. Da diese Torsionskriechapparaturen mit wesentlich anderen Probengeometrien arbeiten, kann man auch die Probengeometrie als Ursache für diese Effekte ausschließen.

Uns erscheint die Annahme, daß das Netzwerk bei tieferen Temperaturen noch nicht völlig ausgeprägt ist, beim momentanen Kenntnisstand als die wahrscheinlichste Erklärung für den beobachteten Kurvenverlauf im gummielastischen Plateau.

7.9 Temperaturinvariante Darstellung des gesamten Nachgiebigkeitsverhaltens

Bei der bisherigen Darstellung der Meßergebnisse hat sich gezeigt, daß sich die Temperaturabhängigkeit des Glas-Kautschuk Übergangs, des Verschlaufungsübergangs und der Viskosität durch das selbe Temperaturverschiebungsgesetz (WLF- oder VFTH-Gleichung) beschreiben lassen. Dennoch müssen doch verschiedene Konstanten und damit auch verschiedene freie Volumenparameter eingeführt werden, um die Temperaturabhängigkeit der Übergangsgebiete zu beschreiben.

Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Viskosität und der Zeitlagen des Glas-Kautschuk Übergangs bei $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ wird an Hand von Abb. 84 verdeutlicht. In dieser Abbildung sind die Temperaturabhängigkeit der Viskosität η_0 und die Temperaturabhängigkeit der Zeitlage der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs gemeinsam dargestellt. Zur Verdeutlichung sind die Werte der Konstanten der VFTH-Gleichung und der WLF-Gleichung

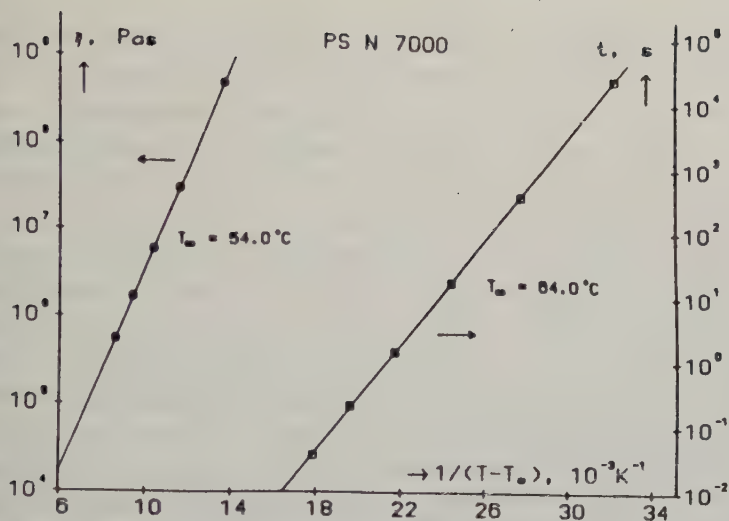


Abb. 84 Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität und des Glas-Kautschuk Übergangs in der VFTH-Auftragung

in Tabelle 10 aufgeführt. Aus den Werten aus Tabelle 10 wird deutlich, daß der Wert von T_{∞} von 64 °C, der für den Glas-Kautschuk Übergang charakteristisch ist, deutlich größer als der Wert von T_{∞} für den Verschlaufungsübergang und die Viskosität ist. Die Größe C , bzw. das Produkt $c_1 \cdot c_2$, sind für den Glas-Kautschuk Übergang hingegen signifikant kleiner.

Tab. 10: Konstanten der VFTH-Gleichung und WLF-Gleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Glas-Kautschuk Übergangs, der Viskosität η_0 und des Verschlaufungsübergangs

<u>VFTH-Beschreibung:</u>	A	$T_{\infty}, ^\circ\text{C}$	C, K
Glas-Kautschuk Übergang	$2,4 \cdot 10^{-9}$ s	64	928
Viskosität	6,1 Pas	54	1325
Verschlaufungsübergang	$5,8 \cdot 10^{-3}$	54	1307
<u>WLF-Beschreibung:</u>	c_1	$T_0 - c_2, ^\circ\text{C}$	$c_1 c_2, \text{K}$
Glas-Kautschuk Übergang	9,8	105,0-41	403
Viskosität	7,9	126,7-73	579
Verschlaufungsübergang	7,8	120,7-73	571

Da die molekularen Prozesse im Glas-Kautschuk Übergang einerseits und die Prozesse des Verschlaufungsübergangs und der Viskosität andererseits einer anderen Zeit-Temperatur Verschiebungsfunktion gehorchen, ist es jedoch nicht mehr möglich im gesamten Zeitbereich eine Zeit-Temperatur Verschiebung durchzuführen, um eine einheitliche Masterkurve zu erhalten, die für alle Temperaturen Gültigkeit besitzt.

Trotzdem kann man eine Konstruktion bedenken, die es erlaubt, die Kriechnachgiebigkeitskurven bei verschiedenen Bezugstemperaturen in einem erweiterten experimentellen Fenster darzustellen.

Dabei gehen wir von der Voraussetzung aus, daß man sich die Kriechnachgiebigkeit aus zwei additiven Komponenten zusammengesetzt denken darf, von denen die eine den Beitrag des Glas-Kautschuk Übergangs mit einer Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion nach Gl. (7.49) und die andere den Beitrag des Verschlaufungsübergangs und des Fließanteils mit einer Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion nach Gl. (7.45) bzw. Gl. (7.29) darstellt.

Wir haben daher zunächst die Kriechnachgiebigkeiten bei den Temperaturen von 100 °C bis 120 °C mit Hilfe der Konstanten des Verschiebungs-

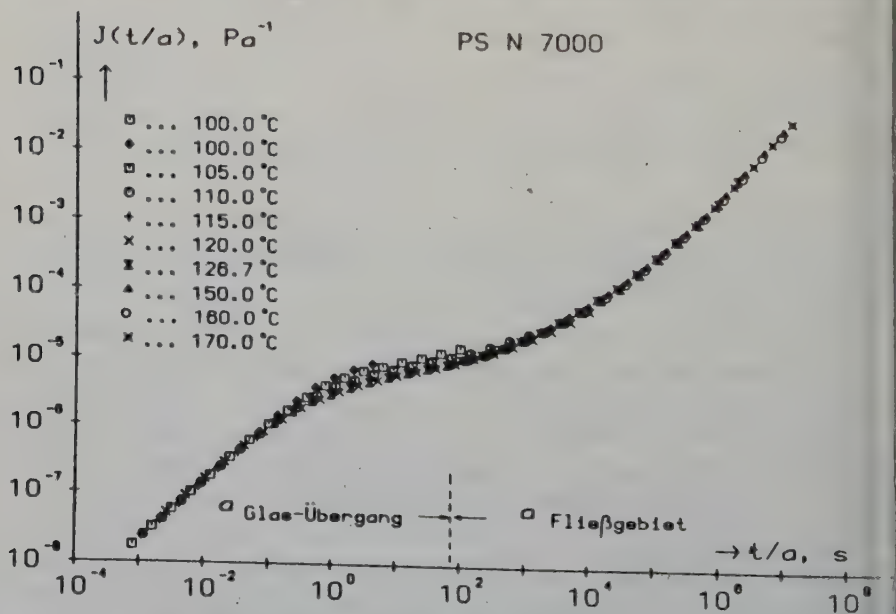


Abb. B5: Verlauf der Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$ in Abhängigkeit von der reduzierten Kriechzeit t/a in doppeltlogarithmischer Auftragung

esetzes im Glas-Kautschuk Übergang auf eine Bezugstemperatur T_0 verschoben. Die Nachgiebigkeitskurven oberhalb des gummielastischen Plateaus von 126,7 °C bis 170 °C wurden mit Hilfe der Konstanten des Verschiebungsgesetzes im Fließgebiet auf dieselbe Bezugstemperatur verschoben.

Setzen wir die Kurven anschließend zusammen, erhalten wir z.B. bei der Bezugstemperatur 126,7 °C die Darstellung in Abb. 85. Die Bezeichnung der logarithmischen Zeitachse mit t/a ist nicht völlig korrekt, da dies implizieren würde, daß man durch eine einfache Parallelverschiebung der dargestellten Kurve denselben Verlauf der Kurve auch bei anderen Bezugstemperaturen erhalten würde. Da jedoch bei einer Zeit, die ungefähr bei der Mitte des gummielastischen Plateaus liegt, sowohl links als auch rechts davon unterschiedliche Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktionen anzuwenden sind, wird sich der Verlauf der Kurve jedoch sowohl bei tieferen als auch bei höheren Bezugstemperaturen T_0 signifikant ändern. Dies wurde bei den Bezugstemperaturen $T_0 = 105$ °C und 170 °C festgestellt.

Wie Abb. 85 zeigt läßt sich eine Kriechkurve bei 126,7 °C konstruieren, die die viskoelastische Reaktion des Materials über einen Zeitbereich von 1 Dekaden richtig wiedergibt.

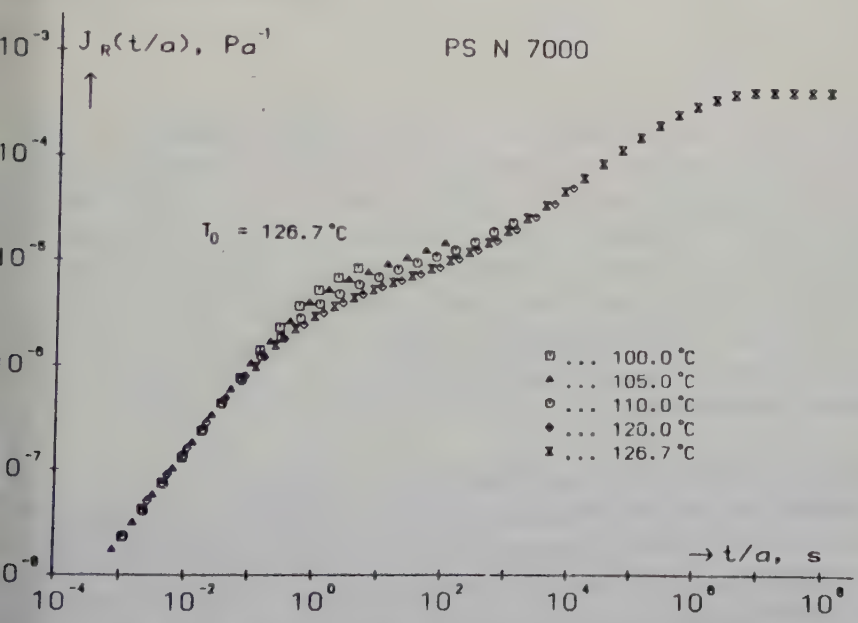


Abb. 86: Verlauf der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ in Abhängigkeit von der reduzierten Kriechzeit t/a in doppeltlogarithmischer Auftragung

In Abb. 86 ist die Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ bei der Bezugstemperatur $T_0 = 126,7^\circ\text{C}$ dargestellt. Dieses Bild wurde durch Verschiebung der Nachgiebigkeitskurven erhalten, die den erholbaren Anteil der Deformation widerspiegeln. Dabei entsprechen die einzelnen Kurven im unteren Teil wieder den Kriechkurven im Glas-Kautschuk Übergang. Zur besseren Verdeutlichung sind in diesem Bild nicht die einzelnen Meßkurven der Kriecherholungsnachgiebigkeit, sondern bereits deren Masterkurve bei $126,7^\circ\text{C}$ aus Abb. 71 eingezeichnet.

In dieser Abbildung erkennt man auch nochmals deutlich, daß das Aufklaffen der Kurven im Knie der Masterkurve mit zunehmender Temperatur ab-

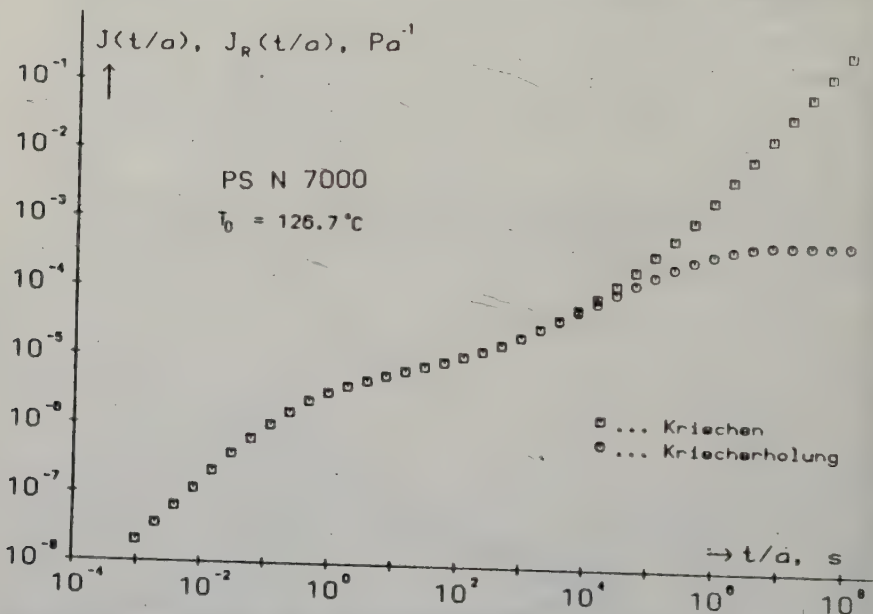


Abb. 87 Masterkurven der Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$ und der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ in Abhängigkeit von der reduzierten Zeit t/a in doppeltlogarithmischer Auftragung

nimmt und bei der Temperatur von $126,7^\circ\text{C}$ völlig verschwindet.

Die bei den folgenden Betrachtungen des viskoelastischen Verhaltens verwendeten und im Anhang C tabellierten Masterkurven, werden daher durch eine verbindende Linie durch die Hochtemperaturkurven im Knie der Masterkurve gewonnen.

In Abb. 87 sind die erweiterten Kurven der Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$

und der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ bei $126,7^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der reduzierten Zeit t/a einander gegenübergestellt.

7.10 Spektraldarstellung

Die in Polymeren bei Belastung ablaufenden Umlagerungsprozesse von Molekülsegmenten lassen sich modellmäßig erfassen, indem man verschiedene Feder- und Dämpferelemente mechanisch starr so miteinander koppelt, bis das Modell den zeitlichen Verlauf der Nachgiebigkeit wiedergibt.

Im einfachsten Fall wird das Retardationsverhalten von Polymeren durch eine Serienschaltung eines Maxwell-Elementes (Hooke'sche Feder in Serie zu Newtonschem Dämpfungselement) mit einem Kelvin-Element (Feder parallel zum Dämpfer) beschrieben. Belastet man ein solches Element, das als Voigt-Kelvin-Modell oder Burgersmodell bezeichnet wird mit einer konstanten Spannung σ_0 , gehorcht das System einer linearen Differentialgleichung, wenn man voraussetzt, daß die Konstanten der Elemente unabhängig von Spannung und Temperatur sind. Die Lösung der Differentialgleichung liefert folgendes Retardationsverhalten:

$$J(t) = J_g + J_A(1 - e^{-t/\tau_k}) + t/\eta_0 \quad (7.53)$$

τ_k ist die Retardationszeit und ist als Produkt der Viskosität η_0 des Dämpfers und der Nachgiebigkeit der Feder des Kelvin-Elements definiert. J_g ist die Nachgiebigkeit der einzelnen Feder, J_A die Nachgiebigkeit des Kelvinelements und η_0 die Viskosität des einzelnen Dämpfers.

Das reale Verhalten von Polymeren läßt sich allerdings nur durch Hintereinanderschalten von zusätzlichen Kelvinelementen an das Voigt-Kelvin Modell beschreiben (verallgemeinertes Kelvin Modell).

$$J(t) = J_g + \sum_{k=1}^m J_k(1 - e^{-t/\tau_k}) + t/\eta_0 \quad (7.54)$$

Die einzelnen τ_k sind diskrete Retardationszeiten, J_k bezeichnet man als Retardationsstärken. Durch die Zahlenmenge $\{J_k; \tau_k\}$ wird ein diskretes Retardationsspektrum definiert.

Da das reale Verhalten nahezu unendlich viele Umlagerungsprozesse widerspiegelt, kann man diese durch die Serienschaltung unendlich vieler Kelvinelemente darstellen. Mathematisch wird dann aus der Summe in Gl.

(7.54) ein Integral und man erhält die Darstellung der Nachgiebigkeit mit Hilfe eines kontinuierlichen Retardationsspektrums.

$$J(t) = J_g + \int_0^{\infty} f(\tau) \cdot (1 - e^{-t/\tau}) d\tau + t/\eta_0 \quad (7.55)$$

$f(\tau)$ wird als kontinuierliches Retardationsspektrum bezeichnet.

Da sich weiterhin das reale Materialverhalten über viele Dekaden in der Zeit erstrecken wird, bietet sich der Übergang auf die logarithmische Zeitachse an. Mit den folgenden Beziehungen:

$$\tau \cdot f(\tau) = L(\ln \tau) \quad \text{und} \quad d \ln \tau = d\tau/\tau \quad (7.56)$$

läßt sich die Kriechnachgiebigkeit folgendermaßen darstellen:

$$J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\ln \tau) (1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau + t/\eta_0 \quad (7.57)$$

Für die Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ ergibt sich die Darstellung:

$$J_R(t) = J_g + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\ln \tau) \cdot (1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau \quad (7.58)$$

Da die Kriecherholungsnachgiebigkeit den Fließterm t/η_0 nicht enthält, folgt für sehr lange Zeiten, da der Term J_g im Allgemeinen vernachlässigbar ist:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} J_R(t) = J_e = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\ln \tau) d \ln \tau \quad (7.59)$$

Weiterhin läßt sich bei Kenntnis des Retardationsspektrums auch die Speichernachgiebigkeit

$$J'(\omega) = J_g + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{L(\ln \tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (7.60)$$

und die Verlustnachgiebigkeit

$$J''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{L(\ln \tau) \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau + \frac{1}{\omega \eta_0} \quad (7.61)$$

berechnen.

Um mit Hilfe dieser Gleichungen sinnvolle Berechnungen durchführen zu können, müssen die Spektren allerdings über einen weiten Zeitbereich bekannt sein.

Der umgekehrte Weg, nämlich die Spektren aus experimentell erhaltenen Daten und damit aus gemessenen viskoelastischen Funktionen zu berechnen, erfordert es, die Integralbeziehungen zu invertieren. Diese Invertierung bereitet jedoch erhebliche Schwierigkeiten, wie viele Versuche in der Literatur zeigen. Dies beruht zum einen darauf, daß die Invertierung mathematisch besonders schwierig ist; zum anderen erfordert die Berechnung des Retardationsspektrums genaue Meßdaten über einen sehr weiten Zeitbereich, der bei den meisten Messungen nicht zur Verfügung steht.

In der Literatur werden üblicherweise zwei Wege zur Bestimmung des Retardationsspektrums $L(\ln \tau)$ vorgeschlagen:

Die eine Möglichkeit besteht darin, sich bestimmte Funktionstypen für das Retardationsspektrum vorzugeben (Kasten-Funktion oder Keil-Funktion mit variablen Funktionsparametern), daraus dann das viskoelastische Verhalten zu berechnen, und mit vorliegenden Meßergebnissen zu vergleichen. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die erhaltenen Anpassungen nicht sehr gut sind /35/.

Eine weitere Möglichkeit ist, Näherungsgleichungen anzuwenden, die analytisch bestimmt worden sind. Diese Gleichungen enthalten Ableitungen viskoelastischer Funktionen nach $\ln t$ bzw. $\ln \omega$. Je nach der höchsten vorkommenden Ableitung spricht man von Näherungen erster, zweiter oder dritter Ordnung. Diese Näherungen mit zweiten und höheren Ableitungen nach dem natürlichen Logarithmus der Zeit t bzw. der Frequenz ω sind jedoch sehr empfindlich gegenüber kleinen experimentell bedingten Schwankungen in den Meßkurven. Die Bestimmung von Ableitungen aus experimentellen Daten ist besonders dort problematisch, wo sich die viskoelastischen Funktionen mit der Zeit bzw. mit der Frequenz stark ändern.

Eine der am häufigsten angewandten Näherungen 2. Ordnung zur Bestimmung des Retardationsspektrums aus Kriechexperimenten, die von Schwarzl und

Staverman entwickelt, wurde /87,88/, lautet:

$$L_2(t/2) = \left\{ \frac{dJ_R(t)}{d \ln t} - \frac{d^2 J_R(t)}{d(\ln t)^2} \right\} \quad (7.62)$$

Auch bei jüngst veröffentlichten Berechnungen des Retardationsspektrums von Orbon und Plazek /75/ wird diese Gleichung angewandt.

Orbon mußte allerdings zunächst seine Meßkurven durch kubische Spline-Funktionen annähern, um eine geschlossene, mathematisch brauchbare Darstellung der Ergebnisse zu bekommen. Erst dann war die Anwendung dieser Näherungsgleichung 2. Ordnung für das Retardationsspektrum $L(\ln \tau)$ ohne Probleme möglich. Durch mehrere anschließende Iterationsschritte wird das so erhaltene Retardationsspektrum derart verfeinert, daß die Integration des Spektrums nach Gl. (7.58) die experimentelle Kurve mit einem Fehler von $\pm 2\%$ reproduziert.

Wir verzichten zum momentanen Zeitpunkt auf die Berechnung eines kontinuierlichen Spektrums und begnügen uns zunächst mit der Berechnung eines diskreten Retardationsspektrums.

Zur Bestimmung des diskreten Retardationsspektrums wurde die Masterkurve der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ zu Grunde gelegt, da diese den Fließterm t/n_0 in Gl. (7.54) nicht enthält. Zusätzlich wurde der konstante Wert J_g vernachlässigt, so daß das diskrete Spektrum nach folgender Gleichung bestimmt wird.

$$J_R(t) = \sum_{k=1}^m J_k (1 - e^{-t/\tau_k}) \quad (7.63)$$

Zur Bestimmung der Retardationsstärken J_k in Gl. (7.63) bei vorgegebenen Retardationszeiten τ_k ($k = 1, 2, \dots, m$) verwenden wir die Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gauß. Als zweckmäßig hat sich die Vorgabe einer Retardationszeit pro Dekade des Zeitintervalls, das die Messung umfaßt, erwiesen /89,90/.

Die Retardationszeiten τ_k werden außerdem logarithmisch äquidistant gewählt. Mit diesen Vorgaben soll F , die Summe der quadratischen Abweichungen der N Meßwerte $J_M(t_i)$ von den nach Gl. (7.63) berechneten Werten $J_B(t_i)$, ($i = 1, 2, \dots, N$)

$$F = \sum_{i=1}^N (J_B(t_i) - J_M(t_i))^2 \quad (7.64)$$

minimal werden.

Diese Forderung ist gleichbedeutend mit:

$$\frac{\partial F}{\partial J_k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, m \quad (7.65)$$

und führt auf das lineare Gleichungssystem

$$\underline{A}^T \cdot \underline{A} \cdot \underline{J} = \underline{A}^T \cdot \underline{J}_M \quad (7.66)$$

Dabei ist

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} (1-e^{-t_1/\tau_1}) & (1-e^{-t_1/\tau_2}) & \dots & (1-e^{-t_1/\tau_m}) \\ (1-e^{-t_2/\tau_1}) & (1-e^{-t_2/\tau_2}) & \dots & (1-e^{-t_2/\tau_m}) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ (1-e^{-t_N/\tau_1}) & (1-e^{-t_N/\tau_2}) & \dots & (1-e^{-t_N/\tau_m}) \end{pmatrix} \quad (7.67)$$

eine (Nxm) Matrix, $\underline{A}^T$ deren Transponierte. Der m-dimensionale Vektor $\underline{J}$ enthält die gesuchten Retardationsstärken J_1 bis J_m .

$$\underline{J} = (J_1, J_2, \dots, J_m)^T \quad (7.68)$$

Der Vektor $\underline{J}_M$ (N-dimensional) enthält die Meßwerte $J_M(t_i)$, die aus der Kriecherholungsnachgiebigkeit an den Stützstellen t_i erhalten werden.

$$\underline{J}_M = (J_M(t_1), J_M(t_2), \dots, J_M(t_N))^T \quad (7.69)$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems erfolgt mit Hilfe des Gauß-Algorithmus auf einem Kleinrechner /57/.

Zur Berechnung des diskreten Retardationsspektrums wurde die in Abb. 87 dargestellte Masterkurve der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ zu Grunde gelegt. Zur Verfügung standen $N = 38$ Meßpunkte. Die Berechnung erfolgte mit elf vorgegebenen logarithmisch äquidistanten Retardationszeiten τ_k . Die auf diesen Weg berechneten Retardationsstärken sind in Tabelle 11 aufgeführt und in Abb. 88 als Funktion der Retardationszeit in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt.

Tab. 11: Berechnete Retardationsstärken $J_k(\tau)$

τ_k, s	J_k, Pa^{-1}
4.25 E- 4	3.89 E- 9
4.25 E- 3	1.41 E- 8
4.25 E- 2	3.37 E- 7
4.25 E- 1	2.35 E- 6
4.25 E- 0	2.44 E- 6
4.25 E+ 1	3.36 E- 6
4.25 E+ 2	4.69 E- 6
4.25 E+ 3	2.69 E- 5
4.25 E+ 4	6.32 E- 5
4.25 E+ 5	2.43 E- 4
4.25 E+ 6	1.35 E- 4

Das diskrete Retardationsspektrum in Abb. 88 zeigt zwei Maxima. Das schwach ausgeprägte Maximum bei kürzeren Retardationszeiten wird dem Glas-Kautschuk Übergang zugeordnet. Das zweite sehr viel deutlichere Maximum spiegelt den Verschlaufungsübergang wider. Daß dieser bei PS N 7000 sehr stark ausgeprägt ist, ist ein Ausdruck der breiten Molekulargewichtsverteilung dieses Polymeren.

Der beste Beweis für die Güte eines berechneten Spektrums ist, wie gut es die viskoelastischen Werte wiedergibt, aus denen es berechnet wurde. Daher ist in Abb. 89 ein Vergleich der gemessenen Kriecherholungsnachgiebigkeit mit den nach Gl. (7.63) berechneten Nachgiebigkeiten dargestellt. Die verblüffend gute Übereinstimmung über einen solchen großen Bereich der Nachgiebigkeit und der Zeit, wird auch an Hand der Tabelle im Anhang D deutlich. In dieser Tabelle sind die Werte der Masterkurve den berechneten Werten gegenübergestellt. In Spalte 3 ist die relative Abweichung zwischen diesen beiden Werten in % angegeben, die die exzellente

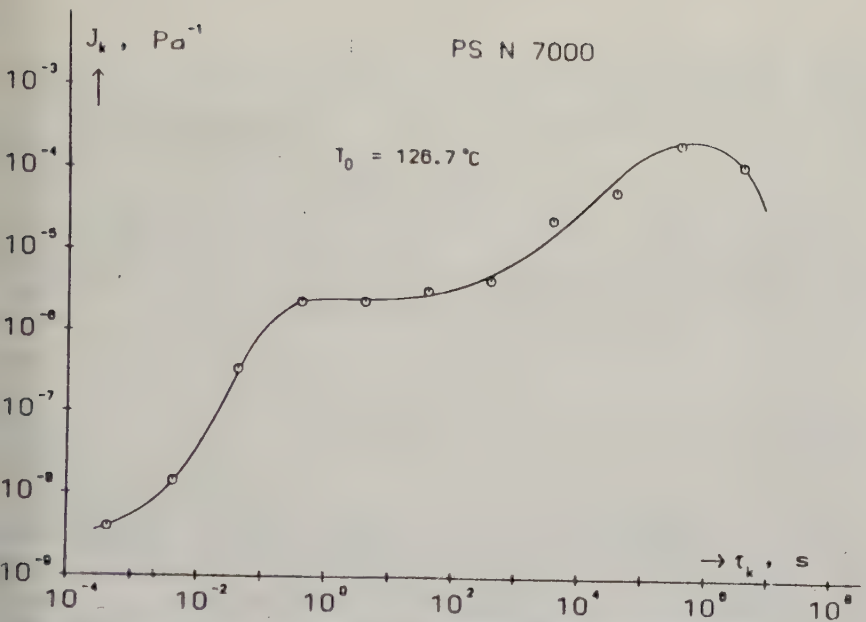


Abb. 88 Retardationsstärken J_k in Abhängigkeit der Retardationszeiten τ_k in doppeltlogarithmischer Auftragung

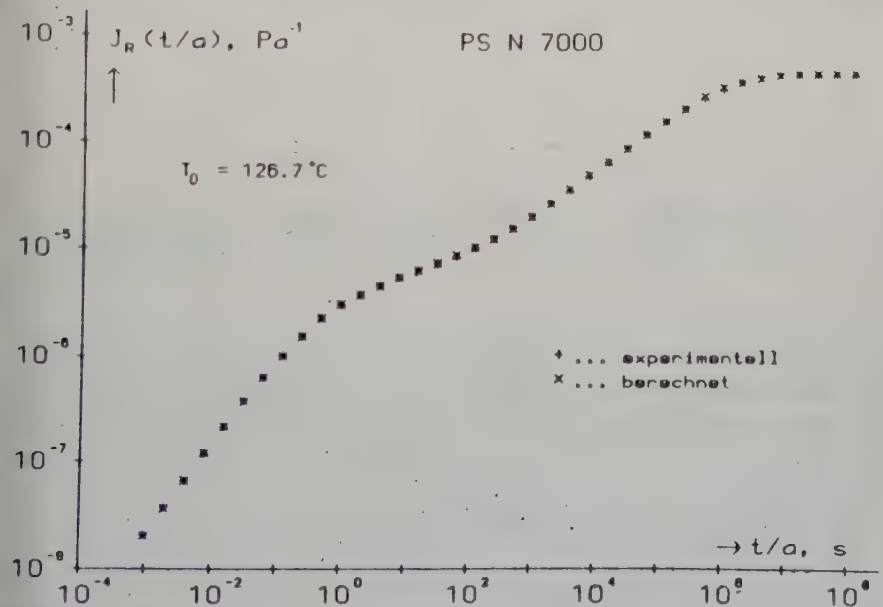


Abb. 89 Experimentell bestimmte Kriecherholungsnachgiebigkeiten $J_R(t/a)$, +, und mit Hilfe des Retardationsspektrums berechneten Kriecherholungsnachgiebigkeiten (x) in Abhängigkeit von der reduzierten Kriechzeit t/a

Übereinstimmung aus Abb. 89 nur bestätigen können.

Um das eventuell mögliche Argument, daß die zur Berechnung herangezogenen Werte aus einer Masterkurve stammen, die damit sowohl geglättet sind als auch einen sehr weiten Zeitbereich überstreichen, zu entkräften, wurden die Berechnungen auch mit Originalkriechkurven von PS N 7000 im Glas-Kautschuk Übergang durchgeführt. Der Vergleich der berechneten und gemessenen Werte ist in Abb. 90 dargestellt. Auch hier fallen die berechneten Werte nahezu mit allen Originalmeßwerten zusammen.

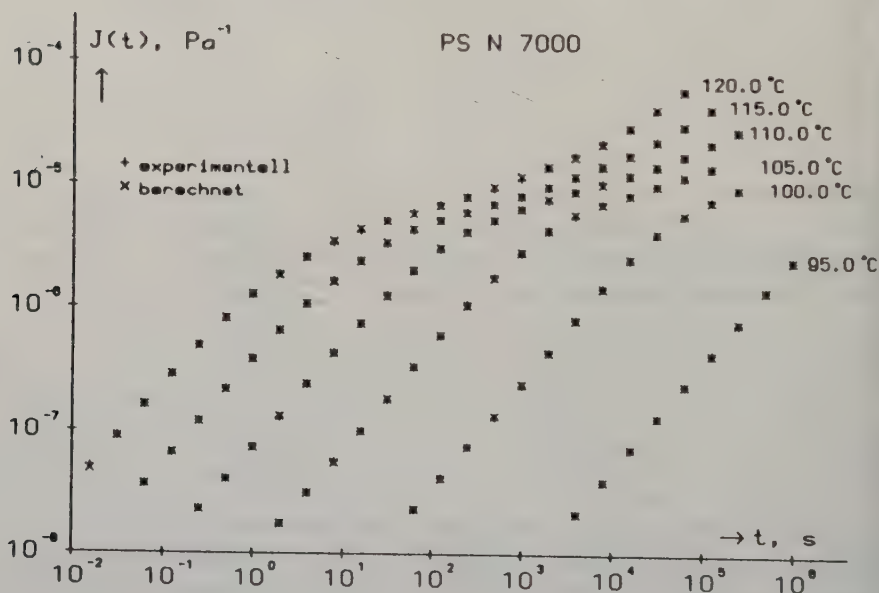


Abb. 90 Experimentell bestimmte Nachgiebigkeit $J(t)$, (+), und mit Hilfe des Retardationsspektrums berechnete Werte der Nachgiebigkeit (x) von PS N 7000 in Abhängigkeit von der Kriechzeit in doppeltlogarithmischer Auftragung

Trotz der gezeigten guten Möglichkeit, das Scherkriechverhalten durch ein Retardationsspektrum zu beschreiben, sollten doch noch zwei Anmerkungen gemacht werden.

Zum einen kann die erste Retardationszeit nicht völlig willkürlich gewählt werden, um physikalisch sinnvolle und damit interpretierbare Ergebnisse zu erhalten. Es hat sich in der Praxis als zweckmäßig erwiesen, wenn man die erste Retardationszeit etwa 0,35 logarithmische Zeiteinheiten vor der ersten Meßzeit wählt. Die längste Retardationszeit sollte etwa so groß wie die längste Meßzeit oder etwas größer sein. Werden diese Regeln nicht beachtet, so erhält man, bedingt durch das angewandte Verfahren des kleinsten quadratischen Fehlers nach Gauß, auch negative Retardationsstärken J_k .

Außerdem muß gesagt werden, daß die Anpassung der Retardationsstärken relativ empfindlich gegen die Variation der Retardationszeiten τ_k reagiert, d.h. die Suche der besten Anpassung mit positiven Retardationsstärken J_k ist sehr zeitaufwendig. In Zukunft soll ein iteratives Computerverfahren entwickelt werden, das die beste Anpassung und positive Retardationsstärken J_k durch automatische Variation der Retardationszeiten τ_k berechnet.

11 Berechnung weiterer viskoelastischer Funktionen aus dem Nachgiebigkeitsverhalten

Die linear viskoelastische Theorie gestattet es, verschiedene Materialfunktionen ineinander umzurechnen. Für die Berechnung dieser viskoelastischen Größen stehen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Die eine Möglichkeit ist, die Funktionen aus bekannten Retardations- bzw. Relaxationsspektren auszurechnen. Allerdings erfordert die Berechnung des Spektrums aus einer gemessenen viskoelastischen Funktionen äußerst genaue

Meßdaten über einen weiten Zeitbereich, so daß diese Möglichkeit nur in sehr wenigen Fällen erfolgreich sein kann.

Daher wurden Näherungsgleichungen entwickelt, die im einfachsten Fall Zweipunktnäherungen darstellen. Diese Näherungsgleichungen gestatten es dann, im linear viskoelastischen Bereich, das Verhalten bei beliebiger Beanspruchung zu berechnen, wenn man eine experimentell gemessene Funktion, wie beispielsweise in unserem Fall die Nachgiebigkeitsfunktion, zur Verfügung hat.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie der Verlauf der übrigen viskoelastischen Funktionen in Abhängigkeit von der Frequenz bzw. der Zeit aussieht. Dies geschieht zunächst mit Hilfe der aus dem Retardationsspektrum berechneten Werte. Im Anschluß daran, werden dann verschiedene Näherungsformeln von Schwarzl /91,92/ zur Umrechnung benutzt und diese Funktionen zusammen mit zuvor berechneten Funktionen diskutiert.

Zunächst wird aus dem diskreten Retardationsspektrum die Speichernachgiebigkeit $J'(\omega)$ nach Gl. (7.70)

$$J'(\omega) = J_g + \sum_{i=1}^m J_k \cdot \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_k^2} \quad (7.70)$$

und die Verlustnachgiebigkeit $J''(\omega)$ nach Gl. (7.71)

$$J''(\omega) = \frac{1}{\omega \eta_0} + \sum_{i=1}^m J_k \cdot \frac{\omega \cdot \tau_k}{1 + \omega^2 \tau_k^2} \quad (7.71)$$

berechnet. In Gl. (7.70) kann dabei der Wert J_g in erster Näherung vernachlässigt werden. Für den Wert von η_0 in Gl. (7.71) wurde die gemessene Viskosität bei 126,7 °C verwendet. Abb. 91 zeigt den Verlauf der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ bei der Bezugstemperatur $T_0 = 126,7$ °C als Funktion der reduzierten Zeit in doppeltlogarithmischer Auftragung. In dasselbe Bild ist die Speichernachgiebigkeit $J'(a \omega)$ und die Verlustnachgiebigkeit $J''(a \omega)$ als Funktion der reziproken reduzierten Kreisfrequenz $(1/a \omega)$ aufgetragen. Dabei sind Kreisfrequenz und Zeit durch die Beziehung $\omega = 1/t$ miteinander verknüpft.

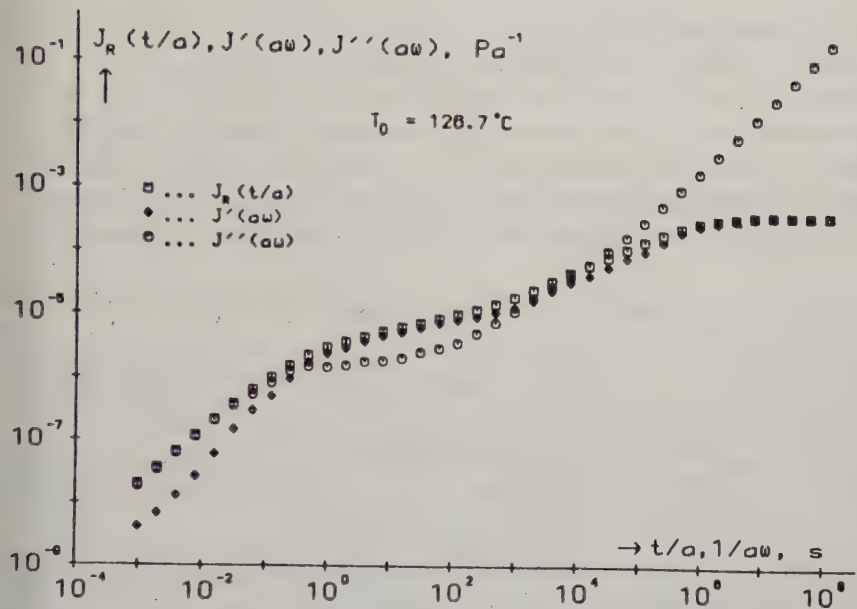


Abb. 91 Verlauf der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$, Speichernachgiebigkeit $J'(a\omega)$ und Verlustnachgiebigkeit $J''(a\omega)$ in Abhängigkeit von der reduzierten Zeit t/a bzw. reziproken reduzierten Kreisfrequenz $1/a\omega$ in doppeltlogarithmischer Auftragung

Aus dieser Darstellung läßt sich die Gültigkeit folgender Beziehungen von viskoelastischen Funktionen zueinander zeigen:

1. Die Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ ist in innerhalb von Dispersionsstufen stets größer als die Speichernachgiebigkeit $J'(a\omega)$. In den Gebieten außerhalb der Dispersionsstufen, in denen die Steigungen klein werden, fallen beide Größen nahezu zusammen. Zusätzlich ist der Anstieg von $J'(a\omega)$ in das gummielastische Plateau viel steiler als der der Nachgiebigkeit.

2. Genau das umgekehrte Verhalten zeigt die Verlustnachgiebigkeit $J''(a\omega)$. $J''(a\omega)$ nähert sich der Nachgiebigkeit in der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs an. Im Plateaubereich verläuft sie deutlich unterhalb der Kurven von $J'(a\omega)$ und $J_R(t/a)$. Die Verlustnachgiebigkeit nähert sich dann wieder den beiden Kurven in der Mitte der zweiten Dispersionsstufe an und steigt anschließend steil an. $J''(a\omega)$ nähert sich dabei der Kriechnachgiebigkeit asymptotisch an, bis sie bei niedrigen Frequenzen proportional mit der Zeit ansteigt. Um die Darstellung der viskoelastischen Funktionen in

dieser Abbildung nicht zu verwirrend erscheinen zu lassen, wurde darauf verzichtet, die Kriechnachgiebigkeit mit einzuzeichnen.

Daher ist in Abb. 92 die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ diesmal nur mit der Verlustnachgiebigkeit $J''(a \cdot \omega)$ dargestellt. Zusätzlich wurde in dieser Abbildung der Verlauf der Größe $J''(a \cdot \omega) - 1/a \cdot \omega \eta_0$ mit eingezeichnet, da diese Größe durch Ausbildung eines Maximums bei kleinen Frequenzen, im Gegensatz zu $J''(a \cdot \omega)$ oder $J(t/a)$, ebenfalls auf die zweite Dispersionsstufe hinweist.

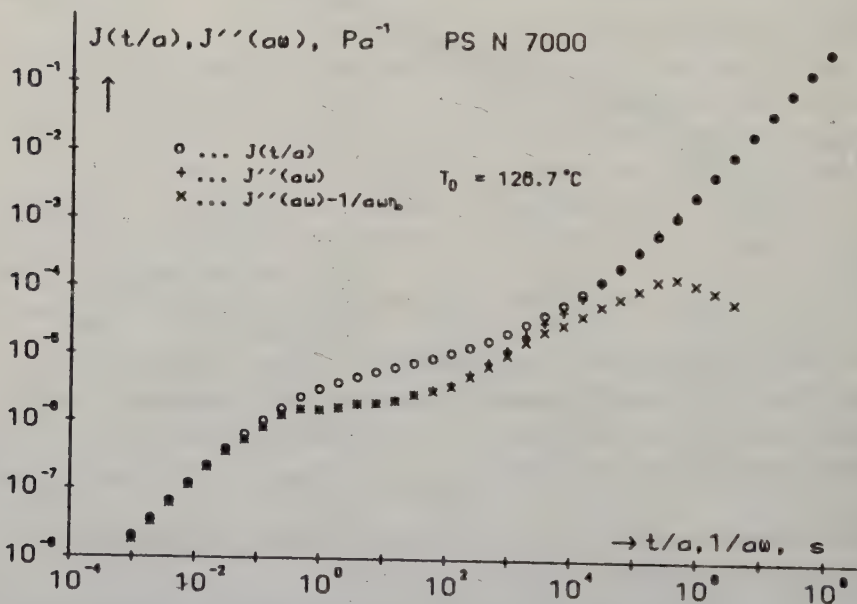


Abb. 92 Verlauf der Nachgiebigkeit $J(t/a)$, der Verlustnachgiebigkeit $J''(a \cdot \omega)$, sowie der, um den Fließterm reduzierten Verlustnachgiebigkeit, $J''(a \cdot \omega) - 1/a \cdot \omega \eta_0$, in Abhängigkeit von der reduzierten Zeit t/a bzw. reziproken reduzierten Frequenz $1/a \cdot \omega$ in doppeltlogarithmischer Auftragung

Aus dem Verlauf von $J'(a \cdot \omega)$ und $J''(a \cdot \omega)$ lassen sich dann nach den Gleichungen (7.72-7.74) sowohl die Dämpfung $\tan \delta$ als auch die Speicher- und Verlustmoduli $G'(a \cdot \omega)$ und $G''(a \cdot \omega)$ berechnen.

$$\tan \delta = \frac{J''(\omega)}{J'(\omega)} \quad (7.72)$$

$$G'(\omega) = \frac{J'(\omega)}{(J'(\omega))^2 + (J''(\omega))^2} \quad (7.73)$$

$$G''(\omega) = \frac{J''(\omega)}{(J'(\omega))^2 + (J''(\omega))^2} \quad (7.74)$$

Der Verlauf dieser Größen ist in Abb. 93 dargestellt.

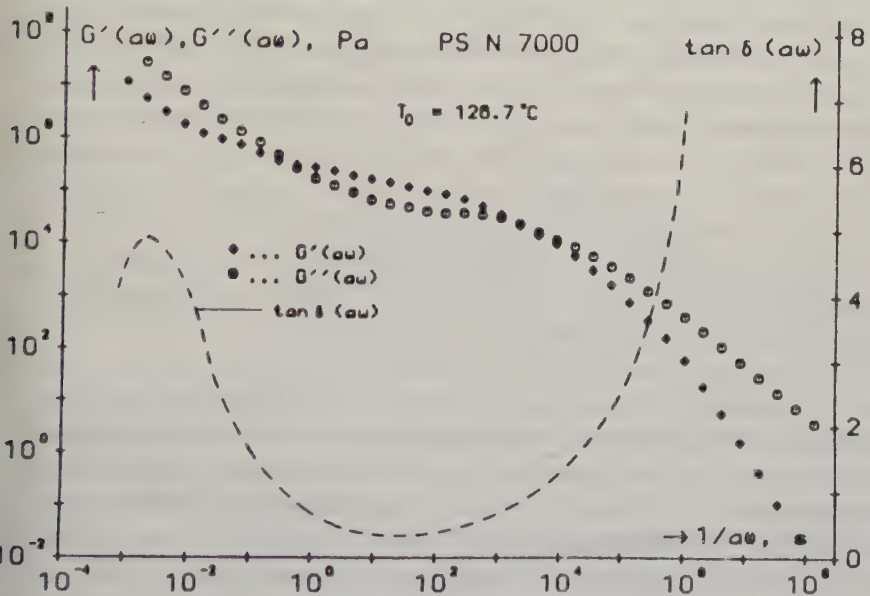


Abb. 93: Verlauf des Speichermoduls $G'(a \cdot \omega)$, $G''(a \cdot \omega)$ und der Dämpfung $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der reduzierten Kreisfrequenz $(1/a\omega)$ in doppeltlogarithmischer Auftragung

Bei niedrigen Frequenzen erkennt man die erwartete Proportionalität zwischen $G'(a\omega)$ und dem Quadrat der Kreisfrequenz $(a\omega)^2$, und von $G''(a\omega)$ mit der Kreisfrequenz ω . Die Schnittstellen der beiden Moduli liegen natürlich bei den Frequenzen, bei denen die Dämpfung $\tan \delta = 1$ ist. Im gummielastischen Plateau flachern die beiden Kurven ebenfalls, aber nicht im selben Maße wie $J'(a\omega)$ und $J''(a\omega)$ auf, wobei der Verlustmodul tiefer als der Speichermodul zu liegen kommt. Bei sehr hohen Frequenzen beginnen beide Kurven in den Glas-Kautschuk Übergang einzulaufen. In diesem Gebiet verläuft der Speichermodul $G'(a\omega)$ deutlich unterhalb des Verlustmoduls $G''(a\omega)$.

Bei einem Vergleich aller bisher gezeigten viskoelastischen Größen fällt auf, daß nur der Verlauf der Speichernachgiebigkeit $J'(a\omega)$ und der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ drei Wendepunkte zeigt, während sämtliche anderen Größen, auch $G'(a\omega)$ und $J(t/a)$ nur zwei Wendepunkte zeigen. Deshalb sind auch die beiden Plateaugebiete, die zu Verschlaufungsnetzwerk und zum stationären Ruckstellvermögen gehören, nur aus dem Verlauf der Größen $J'(a\omega)$ und $J_R(t/a)$ ersichtlich.

Durch den hohen Anteil der viskosen Komponente bei langen Zeiten oder niedrigen Frequenzen ist im Verlauf von $G'(a\omega)$ und in der Nachgiebigkeit $J(t/a)$ nur ein Plateau zu sehen.

Ähnliche Überlegungen gelten für die Maxima in $J''(a\omega)$ und $\tan \delta$, die durch ihre Lage auf der logarithmischen Zeit- bzw. Frequenzachse ebenfalls Dispersionsstufen kennzeichnen. Beide viskoelastische Größen weisen nur ein Maximum auf, das das Haupterweichungsgebiet kennzeichnet. Nur im Verlauf der Größe $J''(a\omega) - 1/a\omega \eta_0$ wird ein zweites Maximum deutlich, das auf den Verschlaufungsübergang hinweist. Dabei entsprechen die zwei Maxima dieser Größe den beiden Maxima im Retardationsspektrum; zudem liegen sie auch in der logarithmischen Frequenz- bzw. Retardationszeitachse an derselben Stelle, wenn $1/a\omega = \tau/a$ ist.

Für die Lage der beiden Maxima der viskoelastischen Funktionen $J''(a\omega)$ und $\tan \delta$ auf der Frequenzachse läßt sich zeigen, daß folgende Beziehung Gültigkeit hat:

$$\omega(J''_{\max}) < \omega(\tan \delta_{\max}) \quad (7.75)$$

Ein Vergleich mit den experimentell bestimmten Frequenzlagen der Maxima von $J''(a\omega)$ und $\tan \delta$ bestätigt diese Gesetzmäßigkeit. Die Lage des Maximums von $J''(a\omega)$ liegt näherungsweise bei $\log a = 0,21$ und damit deutlicher

bei niedrigeren Frequenzen als die Lage des Maximums von $\tan \delta$ bei $\log a = 2,79$. Die Höhe des Maximums von $\tan \delta$ in der Nähe des Glas-Kautschuk Übergangs hat einen Wert von 4. Anschließend fällt $\tan \delta$ im Bereich des gummielastischen Plateaus auf einen Wert von ca. 0,3 ab, um anschließend mit Erreichen des Fließgebiets steil bis auf einen Wert von 550 anzusteigen.

Im nächsten Abschnitt werden die aus dem Retardationsspektrum berechneten viskoelastischen Funktionen mit den über Näherungsgleichungen von Schwarzl berechneten Funktionen verglichen. Für diese Berechnungen werden ebenfalls die Werte der beiden Masterkurven der Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$ und der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ zugrunde gelegt.

Mit diesen Werten werden zunächst die Speichernachgiebigkeit $J'(a \cdot \omega)$ aus der Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ mit Hilfe von Näherungsgleichungen der allgemeinen Form

$$\begin{aligned} J'(\omega) = N'(t) = J(t) - & a \cdot (J(32t) - J(16t)) - \\ & - b \cdot (J(16t) - J(8t)) - c \cdot (J(8t) - J(4t)) - \\ & - d \cdot (J(4t) - J(2t)) - e \cdot (J(2t) - J(t)) - \\ & - f \cdot (J(t) - J(t/2)) - g \cdot (J(t/2) - J(t/4)) - \\ & - h \cdot (J(t/4) - J(t/8)) \end{aligned} \quad (7.76)$$

berechnet. Dabei sind die Größen a bis g konstante Koeffizienten, die so gewählt wurden, daß der Fehler der entsprechenden Formel so klein wie möglich ist. Die Werte der Koeffizienten, die im Anhang in Tabelle 3 angegeben sind, wurden so gewählt, daß der Fehler der entsprechenden Formel, der ebenfalls in dieser Tabelle mit angegeben ist, so klein wie möglich wird. Für die Herleitung und Fehlerabgrenzung der verwendeten Formeln verweisen wir auf die Originalliteratur /91,92/.

Zur Berechnung der Verlustnachgiebigkeit $J''(a \cdot \omega)$ aus der Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ wird folgende allgemeine Formel verwendet.

$$\begin{aligned} J''(\omega) = N''(t) = & d \cdot (J(4t) - J(2t)) + e \cdot (J(2t) - J(t)) + \\ & + f \cdot (J(t) - J(t/2)) + g \cdot (J(t/2) - J(t/4)) + \\ & + h \cdot (J(t/4) - J(t/8)) + \\ & + j \cdot (J(t/8) - J(t/16)) + \\ & + l \cdot (J(t/32) - J(t/64)) + \\ & + n \cdot (J(t/128) - J(t/256)) + \dots \end{aligned} \quad (7.77)$$

Die Werte der konstanten Koeffizienten d bis n findet man zusammen mit den jeweiligen Fehlergrenzen im Anhang E.

In Abb. 94 sind die berechneten Werte der Speichernachgiebigkeit $J'(\omega)$ im Vergleich zu der mit Hilfe des Retardationsspektrums berechneten Speichernachgiebigkeit, zusammen mit der Kriechnachgiebigkeit dargestellt.

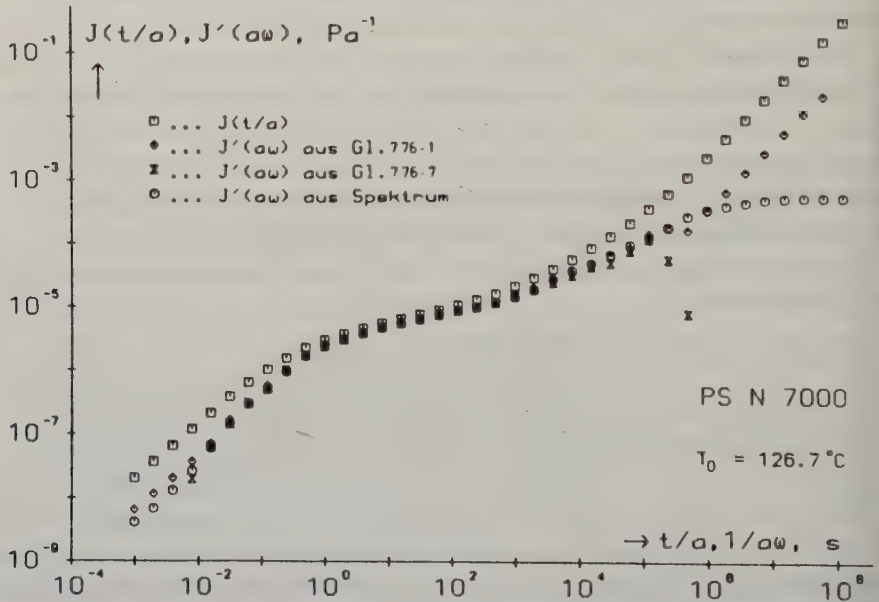


Abb. 94 Verlauf der Speichernachgiebigkeit $J'(\omega)$ ($\bullet, \times$, Näherungsgleichungen; $\circ$ aus Spektrum berechnet) und der Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$ in Abhängigkeit von der reduzierten Zeit t/a bzw. von der reziproken reduzierten Frequenz $1/a\omega$ in doppeltlogarithmischer Auftragung

Diese Abbildung zeigt folgende Merkmale auf. Die nach Formel (7.76-1) berechnete Kurve zeigt im Gegensatz zu der mit Formel (7.76-7) berechneten Kurven, in den Übergangsbereichen einen zu flachen Verlauf auf. Sämtliche Speichernachgiebigkeiten, die mit den Formeln (7.76-3) bis (7.76-7) berechnet wurden, unterscheiden sich nicht mehr in ihrem Verlauf, und zeigen exzellente Übereinstimmung mit der Speichernachgiebigkeit, die mit Hilfe des Retardationsspektrums berechnet wurde.

Allerdings liefern die Umrechnungsformeln falsche Werte für die Speichernachgiebigkeit bei niedrigen Frequenzen bzw. großen Zeiten dann, wenn der viskose Anteil t/η_0 dominiert. Dies ist allerdings nicht überraschend,

da in diesem Gebiet die Dämpfung $\tan \delta$ sehr hoch ist. Dabei zeigt die einfachste Gleichung (7.76-1) einen um eine Dekade zu tieferen Nachgiebigkeiten verschobenen Verlauf von $J'(\omega)$. Bei der längsten Formel (7.76-7) beginnen die Werte von $J'(\omega)$ zu oszillieren, wenn der Fließterm überwiegt.

Nimmt man daher nicht die Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ sondern die Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$, die den Fließterm nicht mehr enthält als Grundlage für die Berechnung von $J'(\omega)$, ergibt sich der Verlauf, der in Abb. 95 dargestellt ist.

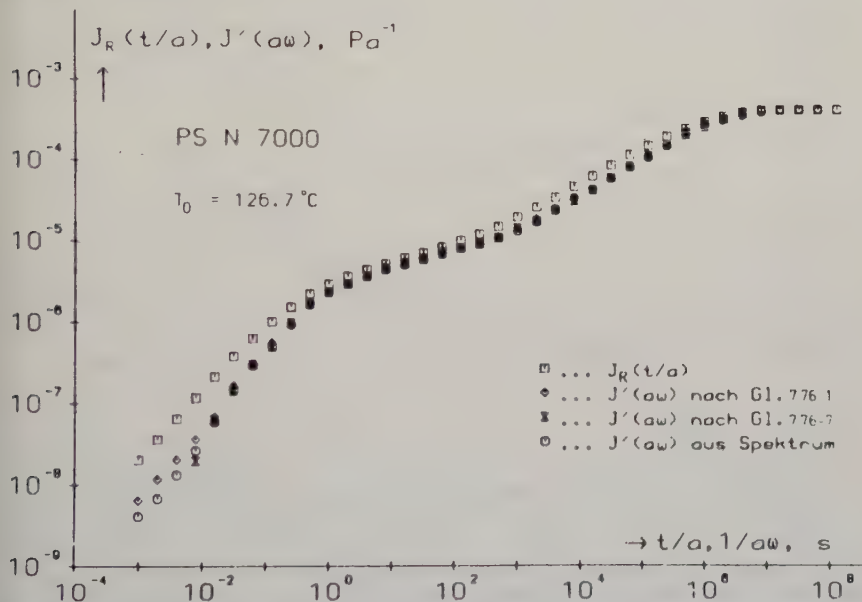


Abb. 95 Verlauf der Speichernachgiebigkeit $J'(\omega)$ ($\diamond, \times$, Näherungsgleichungen $\circ$, aus Spektrum berechnet) und der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t/a)$ in Abhängigkeit von der reduzierten Zeit bzw. der reziproken reduzierten Frequenz $1/\omega$ in doppeltlogarithmischer Auftragung

An Hand von Abb. 95 wird deutlich, daß man, um den wahren Verlauf der Speichernachgiebigkeit berechnen zu können, im Fließgebiet die Werte der Kriecherholungsnachgiebigkeit zur Umrechnung verwenden muß. Steht diese nicht zur Verfügung, muß man zumindest die um den Fließterm reduzierte Nachgiebigkeit $J(t) - t/\eta_0$ verwenden, trotz der durch die Differenzbildung zusätzlich entstehenden Fehler.

Keine Schwierigkeiten in diesem Sinn macht die Berechnung der Verlustnachgiebigkeit $J''(a\omega)$ aus der Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$. In Abb. 96 ist der Verlauf der Verlustnachgiebigkeit $J''(a\omega)$, die nach der kürzesten Formel (7.77-1) berechnet wurde, zusammen mit der aus dem Retardationsspektrum berechneten Verlustnachgiebigkeit im Vergleich mit der Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$ dargestellt.

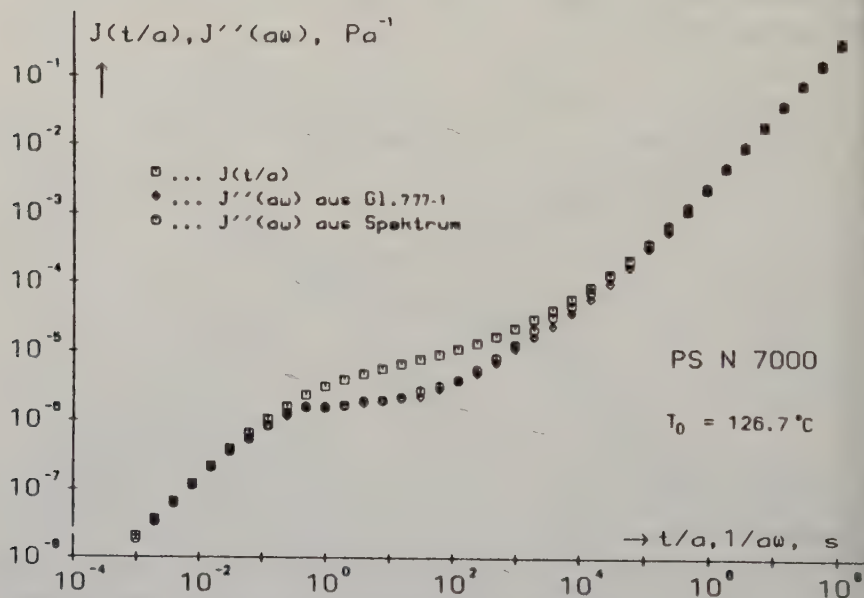


Abb. 96 Verlauf der Verlustnachgiebigkeit $J''(a\omega)$ ($\blacklozenge$ Näherungsgleichung; $\circ$ aus Spektrum berechnet) und Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$ ($\square$) als Funktion der reduzierten Zeit t/a bzw. der reziproken Kreisfrequenz $1/a\omega$ in doppeltlogarithmischer Auftragung

Aus dieser Auftragung erkennt man die wiederum eine gute Übereinstimmung zwischen den, nach der Näherungsgleichung berechneten Werten der Verlustnachgiebigkeit, und den aus den Retardationsspektrum berechneten Werten. Bei dieser Darstellung konnte darauf verzichtet werden, auch die Verlustnachgiebigkeiten einzuzichnen, die nach den Formeln (7.77-2) bis (7.77-7) berechnet wurden, da sich diese in ihrem Verlauf nicht signifikant unterscheiden.

Mit diesen Betrachtungen wird das Bild über das viskoelastische Verhalten eines technischen Polystyrols abgerundet.

Trotzdem muß man an dieser Stelle anmerken, daß dieses Bild von einem Material gezeichnet wurde, dem vom Hersteller ein kleiner Prozentsatz Öl zugegeben wurde. Zwar scheint sich damit der Verlauf der viskoelastischen Größen mit der Zeit bzw. Frequenz zumindest näherungsweise nicht zu ändern; dennoch ist die Lage der Kriechkurven auf der logarithmischen Zeitachse stark abhängig vom Reinheitsgrad der Probe. Um diesem Sachverhalt zu überprüfen, wurden zunächst Messungen im Glas-Kautschuk Übergang an Proben durchgeführt, die mit Hilfe der neu entwickelten Vakuumpresse hergestellt wurden.

8. Glas-Kautschuk Übergang amorpher Polymere

8.1 Messungen an PS N 7000 ohne Weißöl

In Abb. 97 ist die Kriechnachgiebigkeit von PS N 7000 ohne Weißöl im Bereich des Glas-Kautschuk Übergangs in Abhängigkeit von der Kriechzeit in doppeltlogarithmischer Auftragung bei vier Temperaturen von 100 °C bis 115 °C dargestellt.

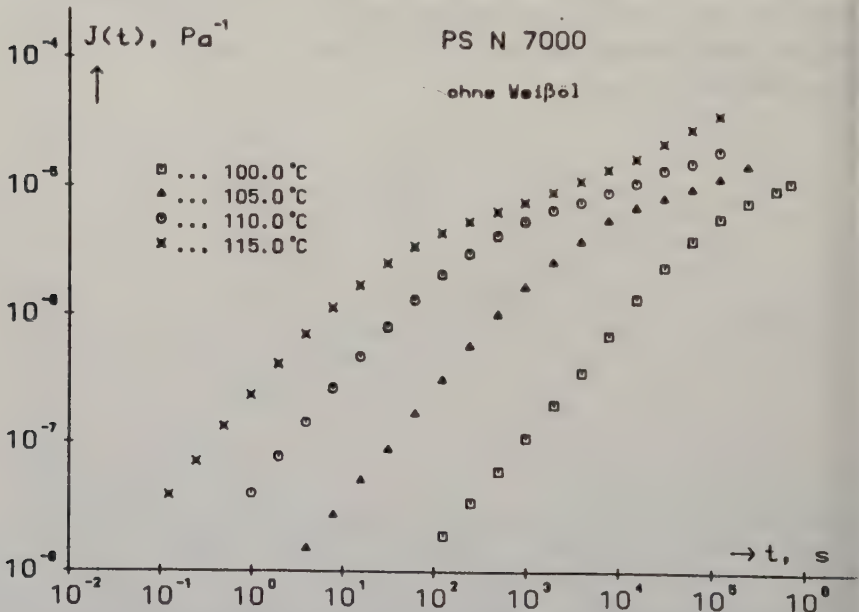


Abb. 97 Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ von PS N 7000 ohne Weißöl als Funktion der Kriechzeit in doppeltlogarithmischer Auftragung im Bereich des Glas-Kautschuk Übergangs

Der Verlauf der Kurven unterscheidet sich auf den ersten Blick nicht von dem Verlauf der Nachgiebigkeiten, die in Abb. 79 gezeigt wurden. Wiederum durchlaufen die gezeigten Nachgiebigkeiten den Glas-Kautschuk Übergang mit einer nahezu konstanten Steigung von 0,85 - 0,86 und münden oberhalb 10^{-6} Pa^{-1} in das gummielastische Plateau ein. Signifikant anders ist allerdings die Zeitlage der Kriechnachgiebigkeit in der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs bei $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$. Dies wird deutlich, wenn man Abb. 98 betrachtet, wo die Kriechnachgiebigkeiten von PS N 7000 mit und ohne

Weißöl bei den vier Temperaturen von 100 °C bis 115 °C miteinander verglichen werden.

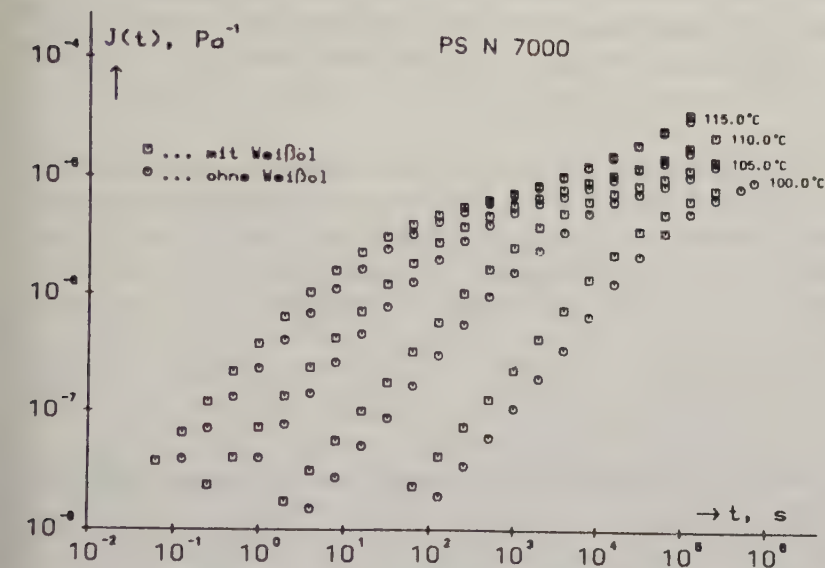


Abb. 98: Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ von PS N 7000 mit und ohne Weißöl als Funktion der Kriechzeit in doppeltlogarithmischer Auftragung

Es wird deutlich, daß die Kriechnachgiebigkeiten von PS N 7000 mit Weißöl systematisch zu kürzeren Zeiten verschoben sind. Dabei nimmt der Abstand zwischen den Kurven bei der jeweils gleichen Temperatur in der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs mit zunehmender Temperatur ab. Die Lage der Kriechnachgiebigkeiten von PS N 7000 mit Weißöl auf der logarithmischen Zeitachse bei kürzeren Zeiten ist damit eindeutig auf den Einfluß dieses Öls zurückzuführen. Die Zugabe selbst von geringen Prozenten an Öl hat auf die Kriechnachgiebigkeit im Glas-Kautschuk Übergang den Effekt eines Weichmachers.

Auffallend ist weiterhin, daß die unterschiedliche Lage der Nachgiebigkeiten auf der logarithmischen Zeitachse bei Annäherung an das gummielastische Plateau zunehmend an Bedeutung verliert. Je höher die Meßtemperatur ist, desto weniger macht sich der Einfluß von Weißöl bemerkbar. Bei 115 °C ist der Verlauf der beiden Kriechnachgiebigkeiten in der Nähe des Endepunktes, der ein Maß für die Höhe des gummielastischen Plateaus dar-

stellen kann, kaum mehr zu unterscheiden. Allerdings deutet sich an Hand dieser Abbildung bereits an, daß die Kriechnachgiebigkeiten von PS N 7000 mit Weißöl wiederum bei jeweils kürzeren Zeiten aus dem gummielastischen Plateau in das Fließgebiet abbiegen. Dies läßt sich auch vermuten, wenn man den Ausführungen von Kapitel 7.6 Glauben schenkt, da sich die Viskosität von PS N 7000 ebenfalls durch die Zugabe von Weißöl singifikant erniedrigt.

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Glas-Kautschuk Übergangs von PS N 7000 ohne Weißöl benutzen wir wiederum die Zeitlage der Kriechnachgiebigkeit bei dem konstanten Nachgiebigkeitswert von $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$. Diese Zeitlagen lassen sich wiederum mit Hilfe der VFTH-Gleichung von Gl. (7.48) beschreiben. Es ergeben sich dabei folgende Konstanten:

$$A = 6,8 \cdot 10^{-9} \text{ s}; \quad C = 884 \text{ K}; \quad T_{\infty} = 65,6^{\circ} \text{C} \quad (8.1)$$

Damit ergeben sich folgende WLF-Konstanten für die Bezugstemperatur $T_0 = 105^{\circ} \text{C}$:

$$c_1 = 7,3; \quad c_2 = 39,4 \text{ K}; \quad c_1 \cdot c_2 = 384 \text{ K} \quad (8.2)$$

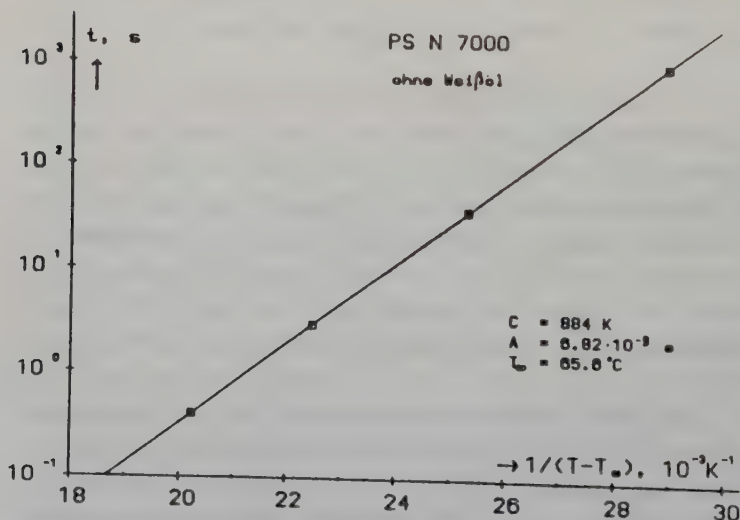


Abb. 99: Logarithmische Zeitlagen der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs in Abhängigkeit von $1/(T - T_{\infty})$

Die charakteristischen Zeitlagen des Glas-Kautschuk Übergangs von PS N 7000 ohne Weißöl sind in Abb. 99 in der VFTH-Auftragung dargestellt.

Mit Hilfe der Konstanten der VFTH-Gleichung von Gl. (8.1) wurden die Kriechnachgiebigkeiten von Abb. 97 auf die Bezugstemperatur $T_0 = 105.0^\circ\text{C}$ geschoben. Die erhaltene Masterkurve ist in Abb. 100 dargestellt.

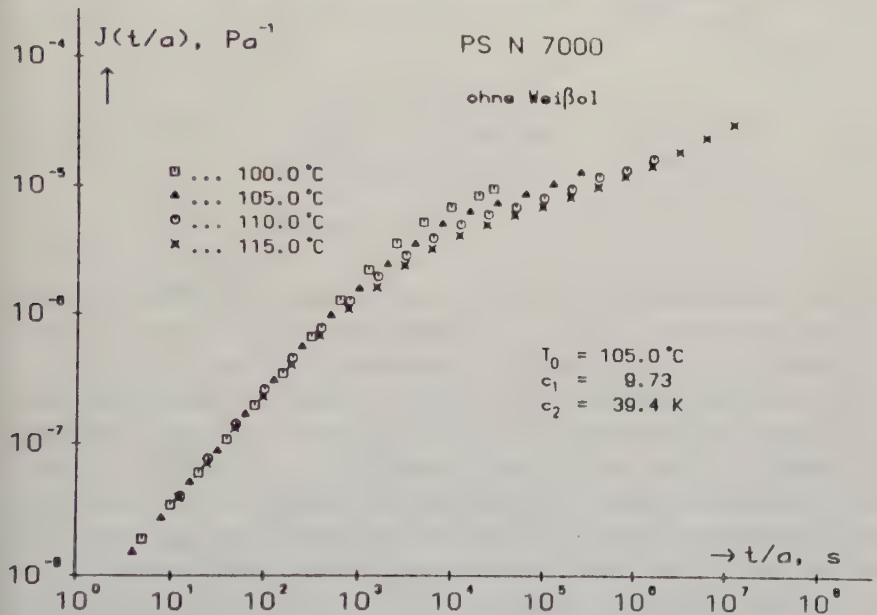


Abb. 100: Kriechnachgiebigkeiten $J(t/a)$ von PS N 7000 ohne Weißöl als Funktion der reduzierten Kriechzeit t/a in doppeltlogarithmischer Auftragung

Es wird deutlich, daß sich die Nachgiebigkeiten in der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs sehr gut mit einer einheitlichen Masterkurve darstellen lassen. Allerdings zeigt Abb. 100 wiederum das systematische Auf-fächern im Verlauf der Kriechnachgiebigkeit im gummielastischen Plateau. Die Lage der Nachgiebigkeitskurven von PS N 7000 mit Weißöl bei kürzeren Zeiten auf der logarithmische Zeitachse läßt vermuten, daß sich zum einen die Glastemperatur dieses Polymeren durch die Beimischung von Öl erniedrigt hat; zum anderen kann erwartet werden, daß T_∞ von PS N 7000 mit Weißöl tiefer liegt, da durch die Zugabe des Öls auch die Beweglichkeit der Ketten weniger stark und damit auch erst bei tieferen Temperaturen vollständig gehemmt ist. Letzteres läßt sich durch einen Vergleich von T_∞ und

der Konstanten C bzw. des Produktes $c_1 \cdot c_2$ von PS N 7000 mit und ohne Weißöl zeigen, der in Tabelle 12 aufgeführt ist.

Tab. 12: Vergleich der charakteristischen Konstanten für den Glas-Kautschuk Übergang für PS N 7000 mit und ohne Weißöl

	$T_{\infty}, ^\circ\text{C}$	C, K	$c_1 \cdot c_2, \text{K}$
PS N 7000			
mit Weißöl	64	928	403
ohne Weißöl	66	884	384

Tabelle 12 zeigt, daß sich die Zugabe von Weißöl bei Polystyrol durch eine leichte Zunahme des Produkts $c_1 \cdot c_2$ bzw. der Konstanten C bemerkbar macht. Gleichzeitig fällt die Temperatur T_{∞} um ungefähr $1,6^\circ\text{C}$ ab.

Zur Sicherheit wurde weiterhin überprüft, welcher augenscheinlichen Erniedrigung der Glastemperatur von PS N 7000 durch die Zugabe von Weißöl der Unterschied in der zeitlichen Lage der beiden Polystyrole auf der logarithmischen Zeitachse entsprechen würde. Dazu haben wir die Zeitlagen der beiden Masterkurven von PS N 7000 mit und ohne Weißöl verglichen. Es zeigte sich, daß die Masterkurve von PS N 7000 mit Weißöl auf der logarithmischen Zeitachse um den Betrag von $\Delta \log t = 0,33$ zu kürzeren Zeiten verschoben ist. Dies entspricht einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 1,45^\circ\text{C}$. Dies ist genau der Wert, um den sich auch T_{∞} verändert hat.

Um zu überprüfen, ob und inwieweit sich auch die Glastemperatur T_g von Polystyrol durch die Zugabe von Weißöl verändert hat, wurden gleichzeitig dilatometrische Messungen an PS N 7000 ohne Weißöl durchgeführt /93/. Diese Messungen zeigten ebenfalls einen deutlichen Einfluß des Öls. Die erste bemerkenswerte Feststellung ist die Änderung der Dichte. Der Absolutwert der Dichte, der mit einem Pyknometer im thermodynamischen Gleichgewicht bei 110°C bestimmt wurde, erhöhte sich von $\rho = 1,0176 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ von der Probe mit Weißöl auf $\rho = 1,0464 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ (!) bei der Probe ohne Weißöl. Ebenso deutlich zeigt sich die Zugabe von Öl in der Änderung der Glastemperatur um ca. 3 Grad. Durch Entfernen des Weißöls bei der Probenherstellung mit der Vakuumpresse hat sich die Glastemperatur, die bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 30 K/h bestimmt wurde, auf 97°C erhöht. Um dies auch illustrativ darzustellen, ist in Abb. 101 die Abhängigkeit des

spezifischen Volumens von der Temperatur des technischen Polystyrols mit und ohne Weißöl dargestellt. Die dritte Kurve stellt die Abkühlkurve des anionischen Polystyrols PS-83-3 dar, auf das im nächsten Kapitel eingegangen wird.

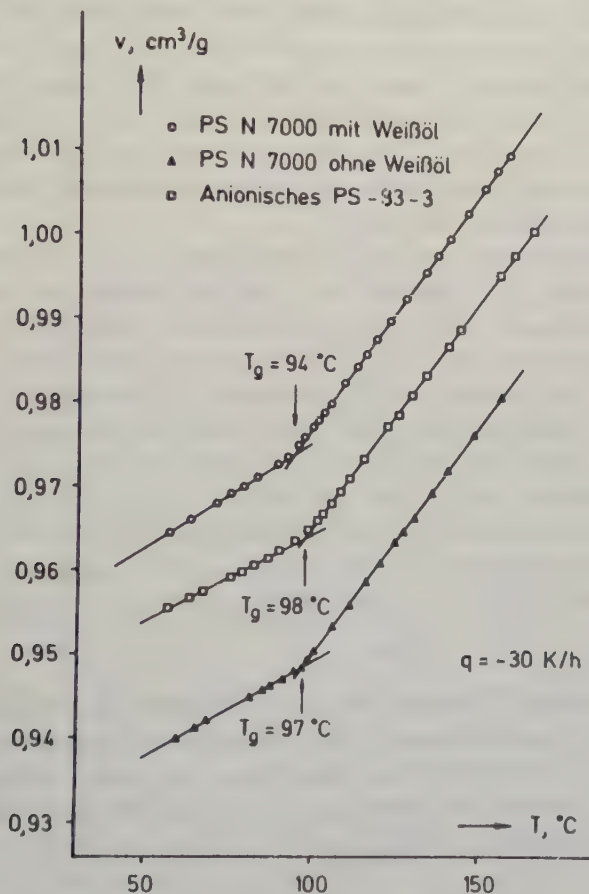


Abb. 101: Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Temperatur für PS N 7000 mit und ohne Weißöl und für das anionische PS-83-3

Die Erhöhung der Glastemperatur ist zwar größer, als nach den mechanischen Messungen zu erwarten war; erlaubt man jedoch eine Unsicherheit von $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ bei der Bestimmung von T_g (und berücksichtigt, daß die Messungen an PS N 7000 mit Weißöl bereits zu einem früheren Zeitpunkt und daher an

einer Probe aus einem anderen Block durchgeführt wurden) liegt die Erhöhung der Glas-temperatur durchaus in dem aus mechanischen Messungen erwarteten Rahmen.

Am Ende dieses Abschnitts bleibt noch zu erwähnen, daß die Verschiebung der Lage des Glas-Kautschuk Übergangs durch Zugabe von Weißöl auch von anderen technischen Polystyrolen berichtet wird /69/. Dabei sind die Nachgiebigkeitskurven im Vergleich zu anionischen Polystyrolen mit ähnlichem Molekulargewicht bis um den Faktor 8 verschoben. Auch von anionischen Polystyrolen wird eine solche Verschiebung berichtet, die in diesen Fällen vor der Kontamination der Probe durch Vakuumfett, Benzol oder sonstigen Verunreinigungen herrühren /66,71,76/.

Die Messungen an Proben aus PS N 7000, die in der Vakuumpresse hergestellt wurden, haben deutlich den Effekt von Weißöl als äußerer Weichmacher ausgewiesen. Erst diese Messungen zeigen im Verlauf der Nachgiebigkeit das charakteristische Verhalten im Glas-Kautschuk Übergang, das ein Polystyrol mit einem $M_n = 183$ kg/mol, einem $M_w = 385$ kg/mol und mit der in Kapitel 4 dargestellten Molekulargewichtsverteilung besitzt. Sie sind daher auch ein signifikantes Beispiel, wie wichtig es ist, ein Polymer vor der Durchführung von Messungen vollständig zu charakterisieren.

Es bleibt anzumerken, daß in Kürze Messungen an PS N 7000 ohne Weißöl auch im Fließgebiet durchgeführt werden, um zu untersuchen, in welchem Ausmaß sich das Weißöl in diesem Gebiet bemerkbar gemacht hat.

Den Messungen an diesem technischen Polystyrol ohne Weißöl werden in den folgenden Kapitel Messungen an dem anionischen Polystyrol PS-83-3 gegenübergestellt werden. Auch diese beschränken sich leider nur auf den Glas-Kautschuk Übergang, da uns vertrauenswürdige Proben leider erst seit Kurzem zur Verfügung standen.

8.2 Messungen an anionischem Polystyrol PS-83-3

Die Messungen wurden bei denselben Temperaturen durchgeführt, bei denen die technischen Polystyrole vermessen wurden. Abb. 102 zeigt den Verlauf der Nachgiebigkeiten bei den Temperaturen von 100 °C bis 120 °C. Der Verlauf der Nachgiebigkeitskurven des anionischen Polystyrols ähnelt dem der Nachgiebigkeiten des technischen Polystyrols. Die Steigung der

Kurven in der doppeltlogarithmischen Auftragung bei den Kurven bei 110 °C bis 120 °C liegt wiederum zwischen 0,85 - 0,86. Allerdings nimmt die Steigung bei den beiden tieferen Temperaturen geringfügig zu. Sie nimmt bei der Temperatur von 100 °C im Rahmen der experimentellen Genauigkeit einen Wert von 0,89 an.

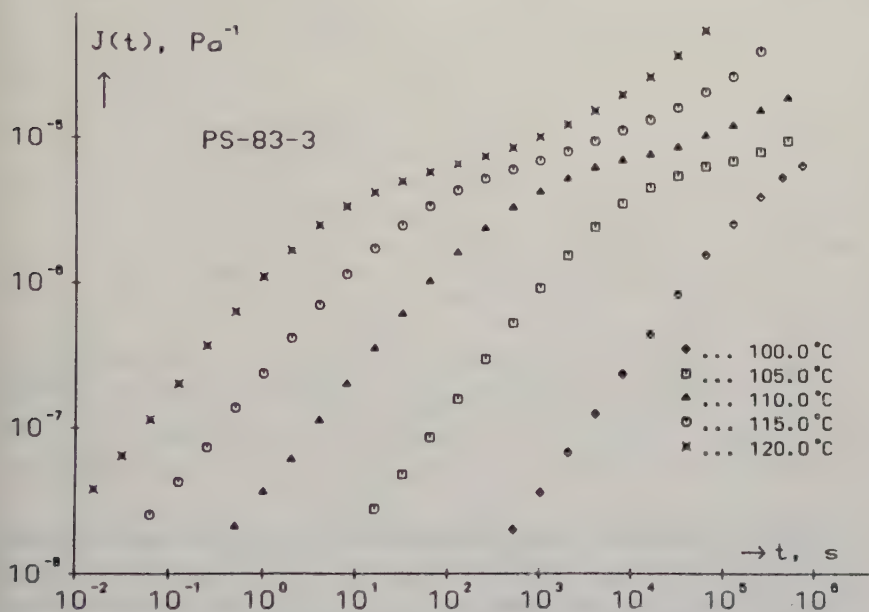


Abb. 102: Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ von PS 83-3 in Abhängigkeit von der Kriechzeit in doppeltlogarithmischer Auftragung

Im Gegensatz zum Verlauf der Kriechnachgiebigkeit des technischen Polystyrols wird jedoch beim anionischen Polystyrol ein ausgeprägteres gummielastisches Plateau sichtbar, das sich über einen längeren Zeitbereich erstreckt. Auf diesen Unterschied im Plateaugebiet wird später nochmals eingegangen werden.

Die Lage der Nachgiebigkeitskurven auf der logarithmischen Zeitachse ist allerdings im Vergleich zur Lage der Kurven des technischen Polystyrols ohne Weißöl zu längeren Zeiten verschoben. Dies zeigt Abb. 103.

Auffallend ist die annähernd gleiche Lage der Kurven bei 115 °C, wobei allerdings mit abnehmender Temperatur keine Übereinstimmung in der Zeitlage der Nachgiebigkeitskurven mehr festzustellen ist. Im Gegenteil wird

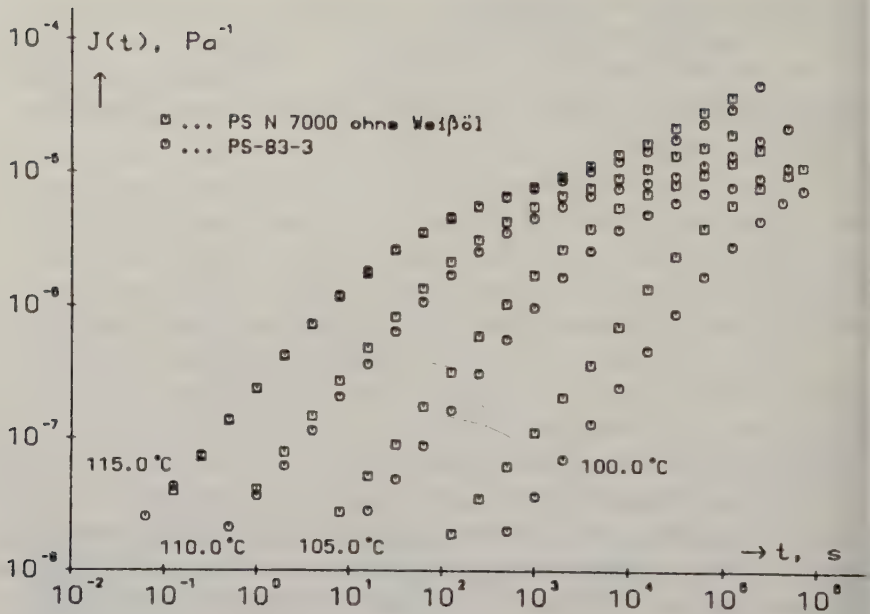


Abb. 103: Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ von PS-83-3 und PS N 7000 ohne Weißöl

der Abstand zwischen den beiden Kurven auf der logarithmischen Zeitachse mit fallender Temperatur zunehmend größer, was mit einer höheren Glas-temperatur von PS-83-3 zu erklären wäre.

Aus den Zeitlagen der Kurven bei dem Nachgiebigkeitswert $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$, die in Abb. 104 in der VFTH-Auftragung dargestellt sind, wurden die Konstanten der VFTH-Gleichung bestimmt. Sie betragen für das anionische Polystyrol:

$$A = 5,77 \cdot 10^{-10} \text{ s}; \quad C = 979 \text{ K}; \quad T_{\infty} = 66,5 \text{ °C} \quad (8.3)$$

Die entsprechenden WLF-Konstanten bei der Bezugstemperatur $T_0 = 105 \text{ °C}$ lauten:

$$c_1 = 11,1; \quad c_2 = 38,5 \text{ K}; \quad c_1 \cdot c_2 = 425 \text{ K} \quad (8.4)$$

Ein Vergleich der Konstanten von PS-83-3 mit den Konstanten, die für PS N 7000 ohne Weißöl ermittelt wurden, zeigt ein um 1 Grad höheres T_{∞} für

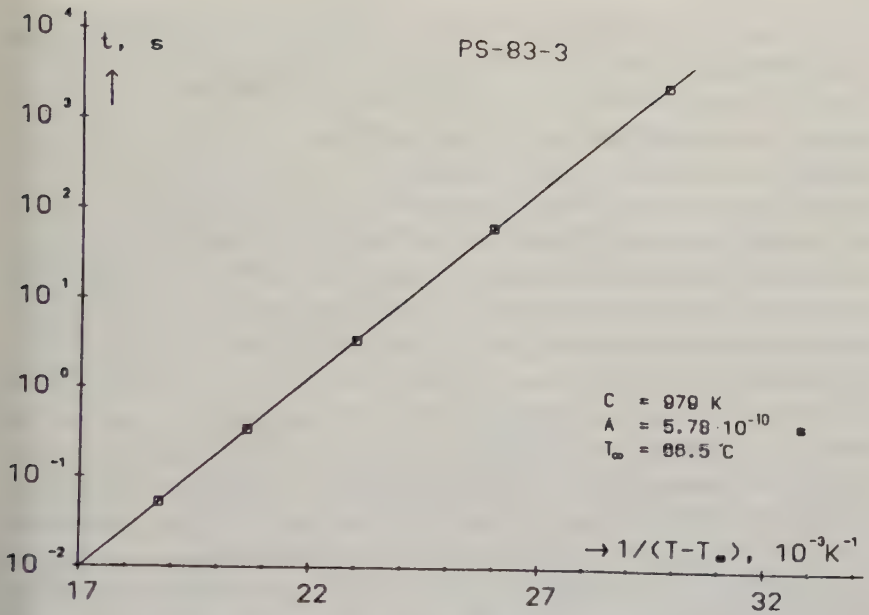


Abb. 104: Logarithmische Zeitlagen des Glas-Kautschuk Übergangs in Abhängigkeit von $1/T - T_{\infty}$

das anionische Polystyrol. Das Produkt $c_1 \cdot c_2$ ist für das anionische Polystyrol etwas größer. Da das Produkt ein Maß für das freie Volumen ist, könnte man ein höheres Produkt durch die Annahme erklären, daß sich Ketten gleicher Länge nicht so dicht "packen" lassen, wie Ketten, die unterschiedliche Länge besitzen. Da allerdings die Zunahme des Produkts nur 10 % ausmacht, wissen wir ohne weitere Untersuchungen an anionischen Polystyrolen mit anderen Molekulargewichten nicht, ob man diese Vermutung überhaupt aufstellen soll. Allerdings besitzt das anionische Polystyrol auch eine niedrigere Dichte, wie aus Abb. 101 hervorgeht.

Da zwei Indizien auf ein höheres T_g hinwiesen, wurden während der mechanischen Messungen in jüngster Zeit auch dilatometrische Messungen an PS-83-3 durchgeführt. Die erhaltene Abkühlkurve bei $q = - 30 \text{ K/h}$ ist in Abb. 101 dargestellt. Diese Messungen ergaben tatsächlich ein T_g von $98 \text{ }^{\circ}\text{C}$, das damit um $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ höher liegt, als bei dem technischen Polystyrol ohne Weißöl. Die Dichte bei $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt beim anionischen Polystyrol $\rho = 1,0301 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ und ist damit niedriger als beim technischen Polystyrol mit einer Dichte $\rho = 1,0464 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ /93/.

Mit Hilfe der Konstanten von Gl. (8.3) wurden die Nachgiebigkeitskurve auf die Nachgiebigkeitskurve bei der Bezugstemperatur von 105 °C geschoben. Auch beim anionischen Polystyrol erhält man wiederum eine Masterkurve, die im gummielastischen Plateau auffächert, wie aus Abb. 105 zu erkennen ist. Dennoch läßt diese Abbildung ein unterschiedliches Verhalten des Verlaufs der Kriechnachgiebigkeiten des anionischen Polystyrols PS-83-3 im gummielastischen Plateau zum Verlauf der Nachgiebigkeiten des technischen Polystyrols ohne Weißöl (Abb. 100) und noch deutlicher zum Verlauf der Nachgiebigkeiten des technischen Polystyrols mit Weißöl (Abb. 83) erkennen. Beim anionischen Polystyrol PS-83-3 fallen die Nachgiebigkeitswerte bei den Temperaturen von 110 °C - 120 °C im Wendepunkt, der ein Maß für den Wert des gummielastischen Plateaus darstellt, nahezu zusammen. Ab diesem Nachgiebigkeitswert laufen die drei Nachgiebigkeitskurven dann gemeinsam weiter. Im Gegensatz zu den Messungen an den technischen Polystyrolen macht sich das Auffächern damit nur bei den beiden tiefsten Temperaturen bemerkbar. Dabei ist das Auffächern bei diesen Messungen von einer doch deutlich experimentell feststellbaren Zunahme der doppeltlogarithmischen Steigung begleitet.

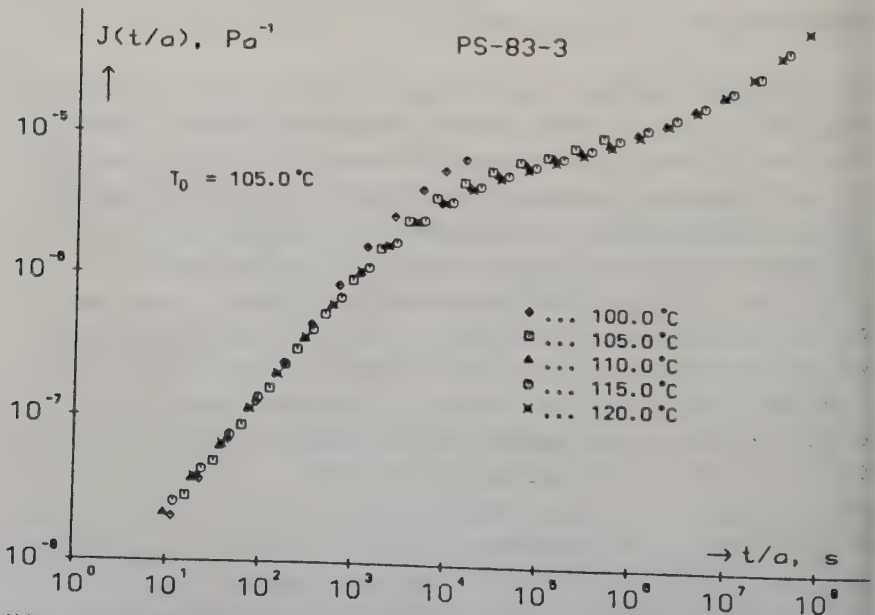


Abb. 105: Masterkurve der Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$ von PS-83-3 in Abhängigkeit von der reduzierten Kriechzeit (t/a)

Im Folgenden wird versucht werden, die erhaltenen Ergebnisse an dem technischen Polystyrol mit und ohne Weißöl und an dem anionischen Polystyrol in der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs gegenüberzustellen. Für eine solche Darstellung würde man üblicherweise die Masterkurven der drei Polystyrole benützen, da sie bei derselben Bezugstemperatur erstellt wurden. Durch das starke Auffächern dieser Masterkurven würde allerdings ein zu verwirrendes Bild entstehen. Wir werden daher zum Vergleich nur die jeweiligen Originalmeßkurven bei 105 °C verwenden, da deutlich wurde, wie gut eine einheitliche Masterkurve bei dieser Temperatur bei allen drei Polystyrolen erstellt werden konnte. Diese drei Meßkurven sind in Abb. 106 dargestellt.

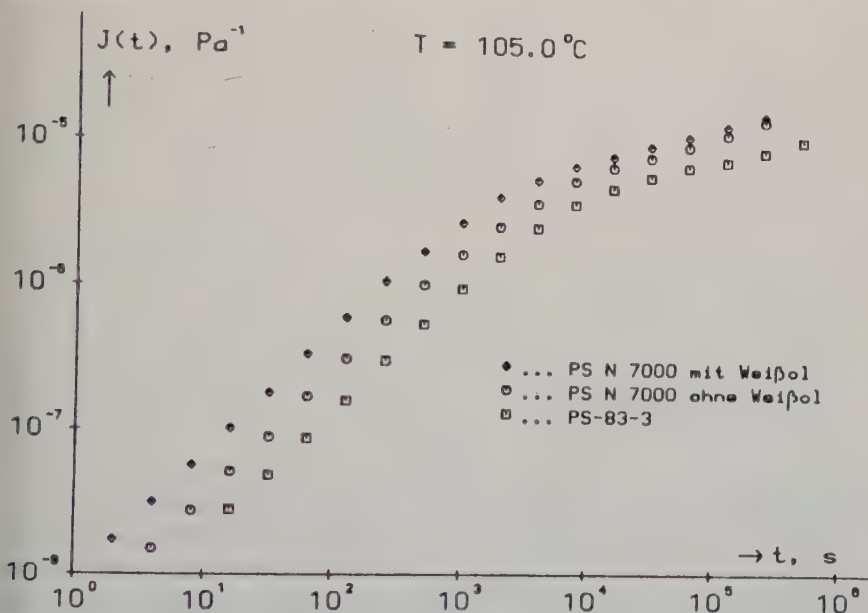


Abb. 106 Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ von PS N 7000 mit und ohne Weißöl und von PS-83-3 bei 105 °C in Abhängigkeit von der Kriechzeit in doppelt-logarithmischer Auftragung

Man erkennt, wie deutlich doch die Lage der Nachgiebigkeitskurven auf der logarithmischen Zeitachse gegeneinander verschoben ist.

Es stellt sich nun die Frage, ob diese unterschiedlichen Zeitlagen eventuell nach einer Gesetzmäßigkeit zueinander verschoben sind und sich daher bei einem gewissen Referenzzustand zur Deckung bringen lassen. Nimmt

man an, daß sich die drei Polystyrole in einem Referenzzustand befinden, wenn sie sich jeweils bei einer Temperatur befinden, die gleich weit von T_{∞} entfernt ist, müßten sich die Kurven in der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs zur Deckung bringen lassen, wenn man sie z.B. bei $T_0 = T_{\infty} + 40^{\circ}\text{C}$ aufträgt. Das dies tatsächlich so ist, zeigt Abb. 107. In dieser Abbildung wurden die drei Nachgiebigkeitskurven aus Abb. 106 mit den für diese Polymere ermittelten Verschiebungsfunktionen (Tabelle 12 und Gl. (8.3)) auf Bezugstemperaturen T_0 reduziert, die 40 K oberhalb des jeweiligen Wertes von T_{∞} liegen.

Neben der guten Übereinstimmung in der Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs läßt sich an Hand dieser Abbildung auch nochmals deutlich das unterschiedliche Verhalten des anionischen Polystyrols im gummielastischen Plateau zeigen. Bei den Kriechkurven des technischen Polystyrols ist nur ein schmales gummielastisches Plateau zu sehen aus dem die Kriechkurven bereits nach relativ kurzen Zeiten den Anstieg zur zweiten Dispersionsstufe zeigen.

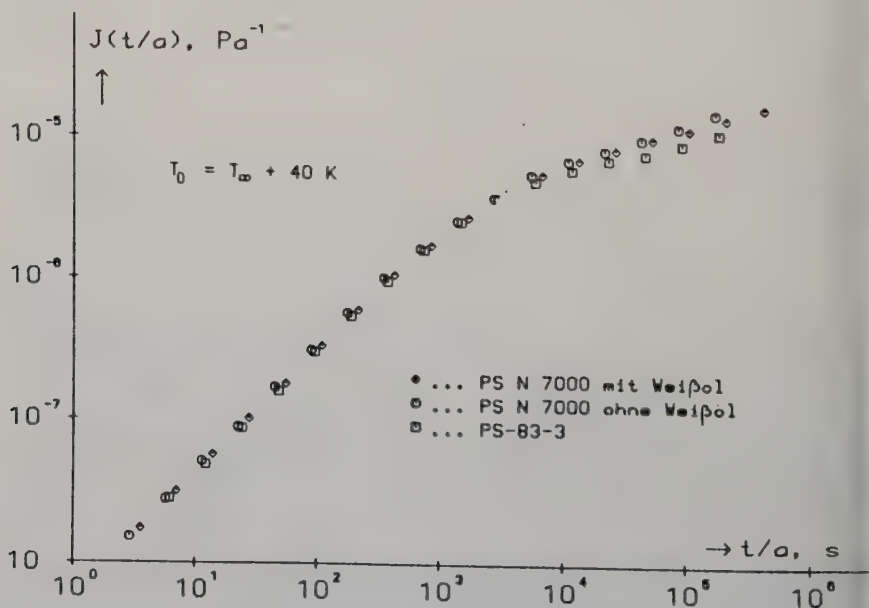


Abb. 107 Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ von PS N 7000 mit und ohne Weißöl und PS-83-3 bei einer Bezugstemperatur $T_0 = T_{\infty} + 40^{\circ}\text{C}$

Demgegenüber erscheint das gummielastische Plateau bei der Kriechkurve des anionischen Polystyrols deutlich ausgeprägter.

8.3 Messungen an Polycarbonat

Das Polycarbonat ist ein Produkt der Fa. Bayer mit der Bezeichnung Makrolon 2805, das ursprünglich in Granulatform vorlag /25/. Die Messungen an diesem Polycarbonat wurden ins Meßprogramm aufgenommen, um den Zeitraum zu überbrücken, bis die ersten Proben aus anionischen Polystyrol zur Verfügung standen. Daher konnte auch das Meßgebiet nicht vollständig durchlaufen werden. Trotzdem haben uns diese Messungen wichtige Erkenntnisse im Bereich des Glas-Kautschuk Übergangs geliefert.

Wie bereits im Kapitel 5 berichtet, konnten wir die Preßlinge nicht tempern. Die dadurch in den Proben zurückgebliebenen Spannungen bereiteten nach dem Anschmelzen der Probe bei der Justierung der Torsionsplatten erhebliche Schwierigkeiten.

Ein anderes Problem war, keine Verfälschung der Kriechnachgiebigkeiten durch die Aufnahme von Wasserdampf der Proben zu bekommen. Da Polycarbonat hygroskopisch ist, wurde zumindest dafür gesorgt, daß alle Proben von der Bearbeitung bis zum Einbau in die Meßapparatur gleich lange der Umgebungsluft ausgesetzt waren.

Abb. 108 zeigt den Verlauf der Kriechnachgiebigkeit von Polycarbonat bei vier Temperaturen von 140 °C bis 155 °C im Bereich des Glas-Kautschuk Übergangs. Der Temperaturbereich liegt um ca. 40 °C höher als bei Polystyrol, da die Glastemperatur von Polycarbonat mit $T_g = 135$ °C aus dilatometrischen Messungen bestimmt wurde /94/. Der Verlauf der Nachgiebigkeit bei den vier Temperaturen zeigt auf den ersten Blick ein ähnliches Verhalten wie die Nachgiebigkeiten von Polystyrol. Dennoch zeigen die Nachgiebigkeitskurven in zweierlei Hinsicht ein vollkommen anderes Verhalten.

Zum einen durchlaufen die Nachgiebigkeitskurven den Glas-Kautschuk Übergang mit einer deutlich geringeren doppeltlogarithmischen Steigung von 7. Zum anderen erfolgt das Abbiegen der Kriechkurven in das gummielastische Plateau bei Nachgiebigkeitswerten, die nahezu eine Dekade tiefer liegen als bei Polystyrol.

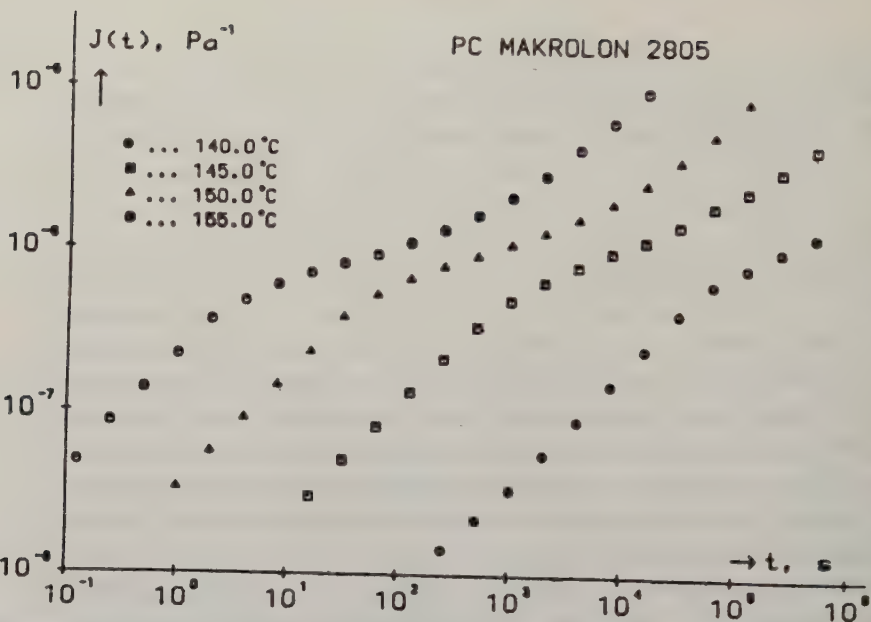


Abb. 108 Verlauf der Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ von Polycarbonat in Abhängigkeit von der Kriechzeit in doppeltlogarithmischer Auftragung

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Glas-Kautschuk Übergangs mußten wir wieder, bedingt durch die Auflösung der Meßwerte in diesem Gebiet die Zeitlagen der Kriechkurven auf der logarithmischen Zeitachse bei $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ verwenden. Dieser Wert ist durch das sehr tief liegende gummielastische Plateau sicherlich nicht die Mitte des Glas-Kautschuk Übergangs bei Polycarbonat, wenn man davon ausgeht, daß die Nachgiebigkeitswerte amorpher Polymere am Beginn des Glas-Kautschuk Übergangs oberhalb $1 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ liegen. Jungst durchgeführte Messungen mit der neu entwickelten Torsionskriechapparatur (TKA 2), in der Proben mit einer sehr viel größeren Höhe vermessen werden können, haben bei 140 °C ein Nachgiebigkeitsniveau von $2,2 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ ergeben. Trotzdem erscheint durch die Wahl der Nachgiebigkeitswertes von $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ kein großer Fehler zu entstehen, da sich aus dem Verlauf der Kurven unterhalb dieses Wertes zumindest keine signifikante Änderung der Steigung andeutet. Die Zeitlagen sind in Abb. 109 in der VFTH-Auftragung dargestellt.

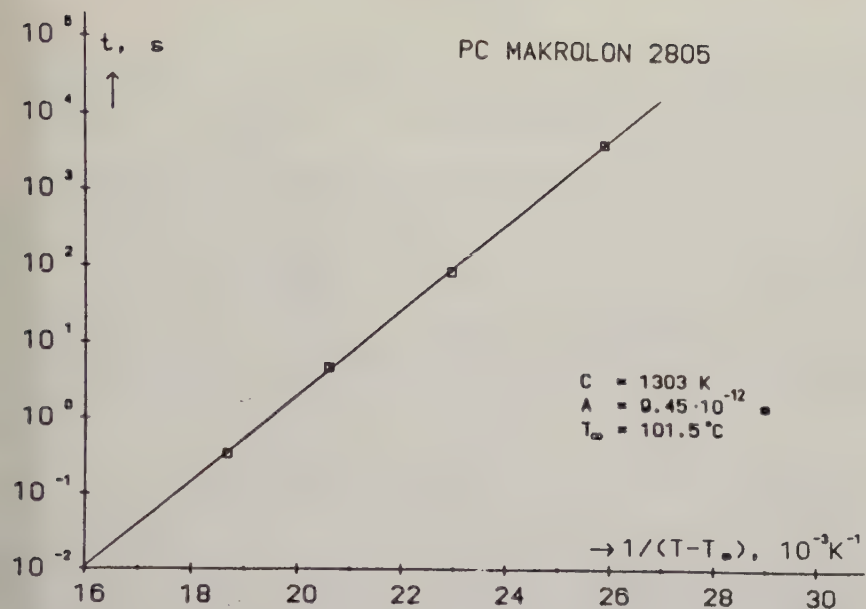


Abb. 109: Zeitlagen der Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$ von Polycarbonat bei $1 \cdot 10^{-7} Pa^{-1}$ in der VFTH-Gleichung

Die aus der VFTH-Auftragung bestimmten Konstanten lauten für Polycarbonat:

$$A = 9,45 \cdot 10^{-12} s; \quad C = 1303 K; \quad T_{\infty} = 101,5^{\circ}C \quad (8.5)$$

Für die Bezugstemperatur von $150^{\circ}C$ ergeben sich damit folgende Konstanten der WLF-Gleichung:

$$c_1 = 11,7; \quad c_2 = 48,6 K; \quad c_1 \cdot c_2 = 566 K \quad (8.6)$$

In Abb. 110 ist die mit Hilfe dieser Konstanten konstruierte Masterkurve bei der Bezugstemperatur $150^{\circ}C$ dargestellt.

Auch die Masterkurve von Polycarbonat zeigt das nun mittlerweile bekannte Bild:

Im Bereich der konstanten Steigung der Nachgiebigkeitskurven läßt sich wieder eine einzige Masterkurve konstruieren. Sobald sich das gummielastische Plateau, durch ein Abbiegen der Nachgiebigkeitskurven bemerkbar macht, fächert die Masterkurve auf, wobei auch bei Polycarbonat wiederum

die Nachgiebigkeitskurven bei tieferer Temperatur höher liegen und die Differenz zwischen den Nachgiebigkeitskurven mit steigender Temperatur zunehmend kleiner wird.

Im Vergleich zu dem technischen Polystyrol ist auch ein schnelleres Ansteigen aus dem gummielastischen Plateau zu erkennen. Da uns zum jetzigen Zeitpunkt keine Angaben über Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen vorliegen, nehmen wir an, dass die Ursache für dieses Verhalten in der Beimengung von Silikonöl in das Polycarbonat liegt. Das Silikonöl wird dem Polymer vom Hersteller untergemischt, um eine bessere Entformbarkeit im Werkzeug zu erreichen. Dieses Verhalten setzt sich auch

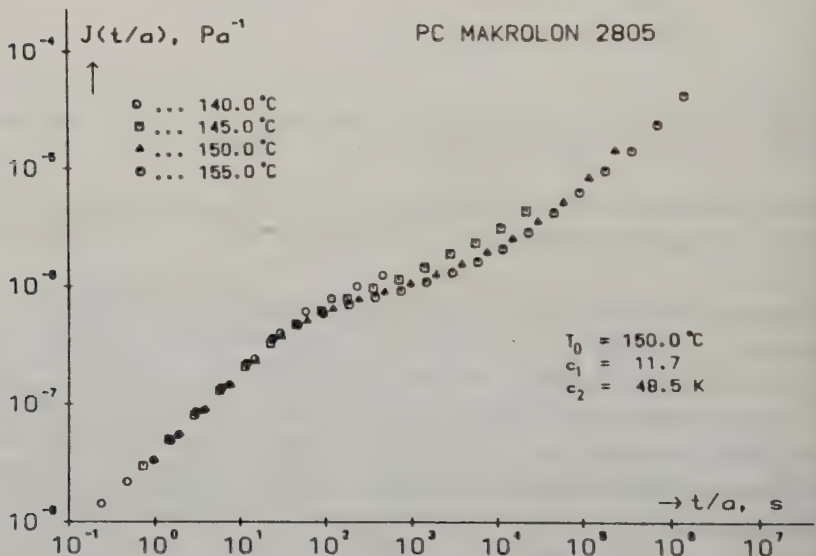


Abb. 110 Masterkurve der Kriechnachgiebigkeit $J(t/a)$ für Polycarbonat in Abhängigkeit von der reduzierten Zeit (t/a) bei der Bezugstemperatur 150 °C

bei höheren Temperaturen fort, wie ein Blick auf Abb. 111 zeigt. Im Vergleich zu PS N 7000 mit Weißöl (Abb. 46), bei dem die Nachgiebigkeitskurven ca. 40 °C oberhalb der tiefsten Meßtemperatur noch ein ausgeprägtes gummielastisches Plateau zeigen, ist bei Polycarbonat nahezu kein Plateau mehr zu sehen.

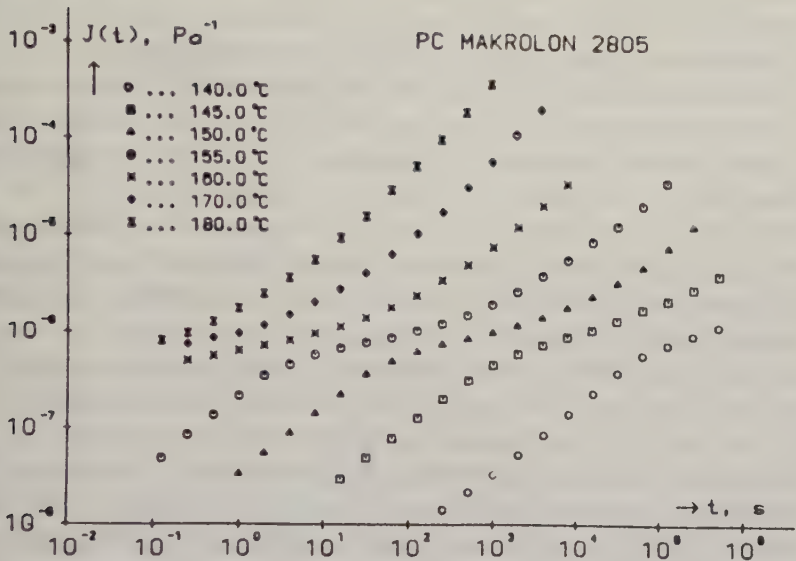


Abb. 111: Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ von Polycarbonat in Abhängigkeit von der Kriechzeit in doppeltlogarithmischer Auftragung im Temperaturbereich von 140 °C bis 180 °C

8.4 Diskussion des Nachgiebigkeitsverhaltens amorpher Polymere im Glas-Kautschuk Übergang

Es ist seit langem bekannt, daß die Glasstemperatur T_g und damit auch die Temperaturen, bei denen der Glas-Kautschuk Übergang bei Kriechmessungen im experimentell zugänglichen Meßfenster erfaßt werden kann, von der Kettenbeweglichkeit und somit vom chemischen Aufbau der Polymerhauptkette sowie der sterischen Behinderung durch die Substituenten der Hauptkette abhängig sind. Hinzu kommen Einflüsse der Konfiguration, der Molmasse und die Beeinträchtigung der Kettenbeweglichkeit durch Verzweigungen.

Nicht bekannt oder zumindest unerwähnt, blieb aber bisher bei diesen Betrachtungen, daß auch der Glas-Kautschuk Übergang selbst in charakteris-

tischer Weise von der Polymerstruktur abhängt. Wie in diesem Kapitel gezeigt werden wird, wird der Verlauf der Kriechnachgiebigkeit in diesem Gebiet deutlich vom chemischen Aufbau der Polymere beeinflusst.

Da in diesem Kapitel mehrere amorphe Polymere mit sehr unterschiedlichen Glastemperaturen miteinander verglichen werden, beginnen wir mit einem kleinen Überblick über die Abhängigkeit von T_g von der Struktur des Polymeren.

In erster Linie macht sich die Einschränkung der Kettenbeweglichkeit und damit eine Erhöhung der Glas Temperatur durch die die Hauptkette bildenden Moleküle bemerkbar. Die Ketten sind umso flexibler, je leichter sie um die Bindungssequenzen, aus denen die Polymerhauptkette aufgebaut sind, rotieren können. Daher haben Polymere mit $-C-O-C-$, $-C-N-C-$, $-C=C-C-$ und $-C-C-C-$ Bindungen in dieser Reihenfolge höhere Glastemperaturen.

Die Werte der Glas Temperatur nehmen deutlich zu, wenn sich wie bei Polycarbonat oder bei den hochtemperaturbeständigen Kunststoffen, wie Polyethersulfon oder Polyetherketon, sperrige Benzolringe in der Hauptkette befinden, die die Kette durch die Behinderung der Rotation versteifen.

Betrachtet man nur Vinylpolymere, die den gleichen chemischen Aufbau der Hauptkette besitzen, ist die Glas Temperatur stark abhängig von der chemischen Natur der Seitenketten. Sind die Polymerketten aus Bindungssequenzen des Typs $(-CH_2-CHX-)$ aufgebaut, wird die Beweglichkeit der Hauptkette zum einen durch sterische Effekte der Seitengruppen eingeschränkt. Je größer das Volumen ist, das die Substituenten einnehmen, desto höher wird die Glas Temperatur ($T_g(PE) < T_g(PP) < T_g(PS)$). Allerdings sind diesem Größenfaktor noch zusätzlich Effekte der Polarität und der inneren Flexibilität der Substituenten überlagert. Bei annähernd gleichem Molvolumen führen polare Gruppen zu einem höheren T_g -Wert ($T_g(PP) < T_g(PVC) < T_g(PAN)$). Der Einfluß der inneren Flexibilität der Seitenketten wurde bei Messungen an der Polyacrylatreihe von Methyl- zum Butylester deutlich.

Eine weitere Erhöhung der sterischen Behinderung erfolgt durch den Einbau von α -Methylgruppen, die die Glas Temperatur beträchtlich erhöhen ($T_g(\alpha-PS) = T_g(PS) + 70^\circ C$; $T_g(PMMA) = T_g(PMA) + 100^\circ C$)).

Schließlich bleibt noch der Einfluß der Konfiguration der Hauptkette zu berücksichtigen. Durch die unterschiedlichen Konfigurationen ändern sich z.B. die Glas Temperaturen von isotaktischen, ataktischen und kommerziellen PMMA (65% syndiotaktisch) von $49^\circ C$ auf $106^\circ C$ und $117^\circ C$, bei einer Abkühlgeschwindigkeit von $60 K/h$.

Auf den Einfluß des chemischen Aufbaus von amorphen Polymeren auch auf den Glas-Kautschuk Übergang selbst, der sich bei Kriechmessungen außer dem unterschiedlichen Temperaturbereich, in dem die Experimente durchgeführt werden müssen, durch einen signifikant anderen Verlauf der Kriechnachgiebigkeit bemerkbar macht, wurde dagegen noch nicht hingewiesen.

Dies fiel uns zunächst beim Vergleich der Messungen des Nachgiebigkeitsverhaltens von Polystyrol und Polycarbonat im Glas-Kautschuk Übergangsbereich auf, da sich sowohl die doppeltlogarithmischen Steigungen der Nachgiebigkeitskurven der beiden Polymere als auch die Nachgiebigkeitswerte des gummielastischen Plateaus, J_N , signifikant geändert haben. Die geringere doppeltlogarithmische Steigung von 0,7 bei Polycarbonat im Vergleich zu 0,86 bei Polystyrol äußert sich in einem deutlich niedrigeren Nachgiebigkeitswert J_N des gummielastischen Plateau von ca. $8,5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ im Gegensatz zu einem J_N -Wert von Polystyrol von ca. $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$.

Einmal auf diesen Unterschied aufmerksam geworden, haben wir versucht, zu untersuchen, ob eine ähnliche Gesetzmäßigkeit auch bei anderen amorphen Polymeren festzustellen ist. Dazu haben wir zunächst die Masterkurven von vier amorphen Polymeren analysiert /37,96/. Dabei handelt es sich um die amorphen Polymere PMMA, PVC, NR und wiederum um ein technisches Polystyrol. Bei Betrachtung dieser Masterkurven fiel zunächst ebenfalls auf, daß sich eine geringere doppeltlogarithmische Steigung auch systematisch in einem niedrigeren Plateauwert äußerte. Da bei diesen Messungen auch das Niveau der Glasnachgiebigkeit J_g experimentell bestimmt werden konnte, stand noch eine zusätzliche Information über den Glas-Kautschuk Übergang, der Wert der logarithmischen Stufenhöhe ΔH zur Verfügung. Da sich dieser Wert bei den folgenden Betrachtungen ebenfalls als wichtig erweisen wird, wurden in jüngster Zeit an der Torsionskriechapparatur 2 sowohl eine Messung an Polycarbonat als auch an PS N 7000 ohne Weißöl durchgeführt, um auch für diese beiden Polymere die Niveaulage der Glasnachgiebigkeit J_e experimentell bestimmen zu können /86/.

Die charakteristischen Werte für den Verlauf der Kriechnachgiebigkeit im Glas-Kautschuk Übergang der fünf amorphen Polymere, die an unserem Institut untersucht wurden, sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Charakteristische Werte für den Glas-Kautschuk Übergang amorpher Polymere nach Messungen von Link, Zahradnik und Schwarzl

Polymer	$T_g, ^\circ\text{C}$	J_g, Pa^{-1}	J_N, Pa^{-1}	$\Delta H,$ Dekaden	n	$\Delta H/n,$ Dekaden
PS	97	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	3,62	0,86	4,21
PC	135	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	2,75	0,70	3,93
PMMA	110	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	2,77	0,70	3,98
PVC	69	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	2,40	0,58	4,14
NR	-	$8,5 \cdot 10^{-10}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	2,92	0,74	3,96

Zur Verdeutlichung sind diese charakteristischen Größen in Abb. 112 dargestellt.

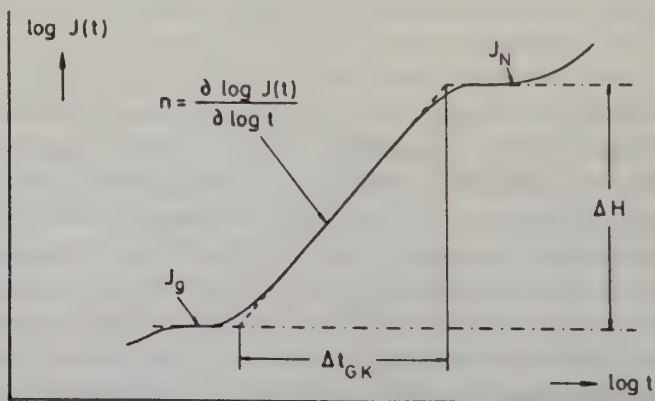


Abb. 112 Schematische Darstellung des Verlaufs der Kriechnachgiebigkeit und charakteristische Werte im Glas-Kautschuk Übergang amorpher Polymerer

Bildet man nun das Verhältnis von logarithmischer Stufenhöhe ΔH und der doppeltlogarithmischen Steigung n , kommt man zu einem doch sehr überraschenden Ergebnis. Es zeigt sich nämlich, daß dieses Verhältnis für diese amorphen Polymere konstant ist. Dies wird aus der letzten Spalte von Tabelle 13 deutlich. Dabei beträgt die max. Abweichung vom mittleren Wert nur 4,5 %, und das obwohl die Werte von drei Vinylpolymeren, von Polycarbonat und einem unvernetzten Naturkautschuk stammen. Dies wird auch aus Abb. 113 deutlich, in der die doppeltlogarithmische Steigung n gegen die logarithmische Stufenhöhe aufgetragen ist.

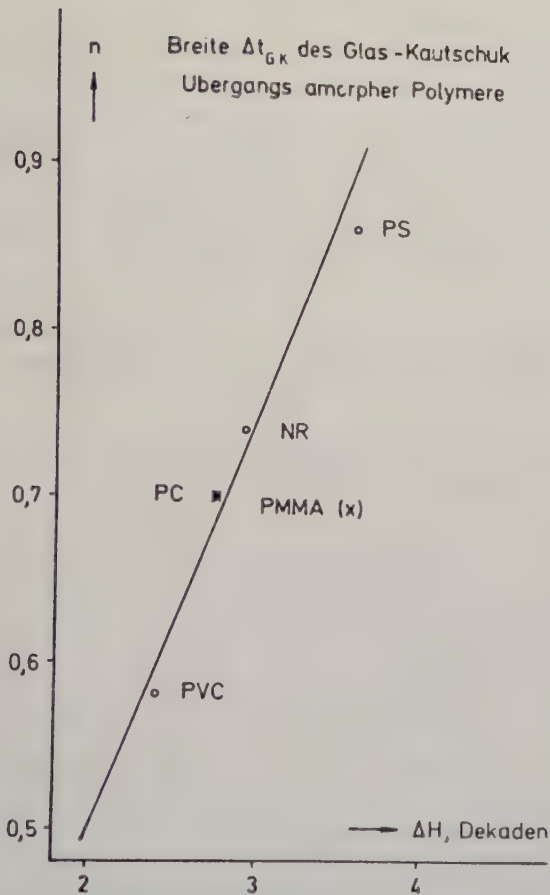


Abb. 113 Doppeltlogarithmische Steigung n von fünf amorphen Polymeren in Abhängigkeit von der logarithmischen Stufenhöhe im Glas-Kautschuk Übergang

In Abb. 113 lassen sich sämtliche Punkte durch eine Gerade mit der Steigung von 0,25 verbinden. Das Verhältnis von logarithmischer Stufenhöhe und doppeltlogarithmischer Steigung ist aber nichts anderes als die Breite des Glas-Kautschuk Übergangs in Dekaden auf der logarithmischen Zeitachse, die man als $\Delta t_{G.k.}$ bezeichnen werden. Das konstante Verhältnis bedeutet, daß die Breite des Glas-Kautschuk Übergangs für alle fünf amorphen Polymere unabhängig von deren chemischen Struktur immer vier Dekaden auf der logarithmischen Zeitachse beträgt (!).

Um diese Behauptung zu überprüfen, haben wir zusätzlich verschiedene Messungen des Nachgiebigkeitsverhaltens auch anderer amorpher Polymere analysiert, die in zahlreichen Publikationen von Plazek und seinen Mitarbeitern veröffentlicht wurden /26,60,84,95/. Diese charakteristischen Werte sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die Werte, die mit einem Kreuz gekennzeichnet sind, wurden aus den Abbildungen der Nachgiebigkeiten aus den jeweiligen Veröffentlichungen gewonnen. Auch hier zeigt die letzte Spalte der Tabelle nahezu die gleichen Werte wie in Tabelle 14.

Tabelle 14: Charakteristische Werte für den Glas-Kautschuk Übergang amorpher Polymere nach Messungen von Plazek et. al. /95,84,26,60/

Polymer	$T_g, ^\circ\text{C}$	J_g, Pa^{-1}	J_N, Pa^{-1}	$\Delta H,$ Dekaden	n	$\Delta H/n,$ Dekaden
PVAC	32	$1,0 \cdot 10^{-9}^x$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	3,50	$0,85^x$	4,42
PS	98	$1,0 \cdot 10^{-9}^x$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	3,69	$0,88^x$	4,19
PMMA						
comm.	117	$2,5 \cdot 10^{-9}^x$	$1,3 \cdot 10^{-6}^x$	2,70	$0,64^x$	4,22
atakt.	106	$1,6 \cdot 10^{-9}^x$	$1,6 \cdot 10^{-6}^x$	3,00	$0,71^x$	4,22
PP	-14	$1,1 \cdot 10^{-9}^x$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	3,30	$0,83^x$	3,98

x aus publizierter Abb.

Dies wird auch durch Abb. 114 bestätigt, in der jetzt die doppeltlogarithmische Steigung n von zehn (!) amorphen Polymeren gegen die logarithmische Stufenhöhe ΔH im Glas-Kautschuk Übergang aufgetragen ist. Wiederum lassen sich alle amorphen Polymere innerhalb von weniger als 5 % durch einer Geraden mit einer Steigung von 0,25 beschreiben. Diese Abbildung erweitert die Aussage über die charakteristische Breite des Glas-Kautschuk Übergangs dahingehend, daß die Breite sämtlicher amorpher Polymere ungefähr 4 Dekaden auf der logarithmischer Zeitachse beträgt. Dies ist umso überraschender, da in diesem Bild zwei Polymethylmetacrylate mit unterschiedlicher Konfiguration, amorphes Polypropylen, ein unvernetzter Naturkautschuk und

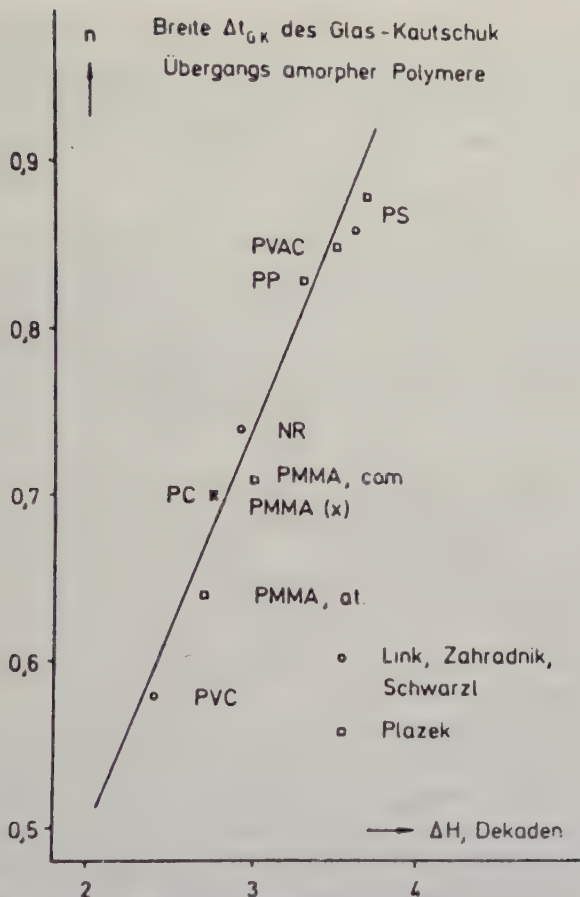


Abb. 114: Doppeltlogarithmische Steigung n von zehn amorphen Polymeren in Abhängigkeit von der logarithmischen Stufenhöhe im Glas-Kautschuk Übergang

Polycarbonat mit Standardvinylpolymeren wie PVC, PVAC und anionischem sowie technischem Polystyrol verglichen werden.

Fairerweise müssen wir an dieser Stelle aber zwei Bemerkungen anbringen:

1. Die Bestimmung von J_g und J_N kann noch mit leichten Fehlern behaftet sein. Da diese Werte aus Masterkurven gewonnen wurden, sich beide Werte aber bei jeweils konstanter Meßtemperatur geringfügig ändern können. Allerdings wird es experimentell nur bei ein oder zwei Meßtemperaturen möglich sein, den Verlauf der Kriechnachgiebigkeit bei konstanter Temperatur von der Glasnachgiebigkeit bis ins gummielastische Plateau experi-

mentell verfolgen zu können. Zumindest bei den Messungen an den anionischen Polystyrolen hat sich im Rahmen der experimentellen Genauigkeit gezeigt, daß das höhere gummielastische Plateau bei der tieferen Temperatur mit einer Erhöhung der doppeltlogarithmischen Steigung einhergeht, was wiederum in die oben angesprochene Tendenz passen würde. Genauere Untersuchungen werden demnächst folgen.

2. Die Werte, die soweit sie nicht explizit angegeben sind, aus den Darstellungen der Kriechnachgiebigkeiten in jeweiligen Veröffentlichungen von Plazek gewonnen wurden, können natürlich mit Ablesefehlern behaftet sein. Um diese Werte dennoch einigermaßen sicher und unbeeinflußt zu erhalten, wurden sie von zwei weiteren Personen unabhängig voneinander bestimmt, wobei jedoch keine signifikante Abweichungen untereinander auftraten. Selbst wenn sich die Werte bei der Auswertung Originalmesskurven um 5 % anders erweisen sollten, ändert dies doch nichts an der Tatsache, daß auch bei diesen Messungen das Verhältnis von ΔH zu n annähernd konstant ist und wiederum nahezu den gleichen Wert von $\Delta t_{G.k.} = 4$ Dekaden besitzt.

Am Ende dieses Kapitels werden wir versuchen, ob es gelingt einen Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen doppeltlogarithmischen Steigungen n sowie der logarithmischen Stufenhöhe ΔH und der Morphologie der amorphen Polymere zu finden.

Untersuchungen der Neutronenstreuung von deuterierten Polymeren in festen, protonierten amorphen Polymeren des gleichen Typs (und vice versa) haben gezeigt, daß die Polymeren im amorphen Zustand die gleichen ungestörten Dimensionen annehmen wie in verdünnten Lösungen. Dies bedeutet, daß auch im festen Zustand die Polymerketten als Knäuel vorliegen. Da die gleichen ungestörten Dimensionen sowohl in Lösung als auch im amorphen Zustand gefunden werden, müssen folglich auch die Wechselwirkungen im Mittel gleich groß sein. Damit liegt der Schluß nahe, einen Zusammenhang zwischen den charakteristischen Werten des Glas-Kautschuk Übergangs und der Größe C_{∞} zu vermuten, die eine charakteristische Konstante für ein Polymer in einer θ -Lösung ist /97/. C_{∞} ist eine für jedes Polymer spezifische Konstante, die vom Bau des Moleküls abhängt. Für eine θ -Lösung besteht folgender Zusammenhang zwischen C_{∞} und den Dimensionen eines Knäuels:

$$C_{\infty} = \frac{\langle r^2 \rangle}{n_0 \cdot b_0^2} \quad (8.7)$$

n_0 ist die Anzahl der Bindungen pro Hauptkette, b_0 ist die mittlere Länge der Hauptkettenbindungen. $\langle r^2 \rangle$ ist der Erwartungswert des Quadrates des Endpunktabstandes und damit das Quadrat der mittleren ungestörten Dimension des Knäuels. Die Größe $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ ist daher ein Maß für den effektiven Knäuelhalbmesser.

Die Werte von C_∞ können durch viskosimetrische oder Lichtstreuungsmessungen in einem Θ -Lösungsmittel experimentell bestimmt werden.

Allerdings sind in der Literatur zwar viele Werte für C_∞ zu finden, die jedoch untereinander zum Teil beträchtlich streuen. In Tabelle 15, in der die logarithmische Stufenhöhe ΔH sowie die doppeltlogarithmische Steigung n mit C_∞ verglichen werden, sind daher auch drei verschiedene Literaturstellen zitiert.

Tabelle 15: Vergleich der charakteristischen Werte des Glas-Kautschuk Übergangs aus Tabelle 13 und Tab. 14 mit der Konstanten C_∞

Polymeres	ΔH	n	C_∞ , /97/	C_∞ , /98/	C_∞ , /99/
PS	3,62	0,86	10,0	10,2	10,0
	3,69	0,88			
PVAC	3,5	0,85	9,0	7,9 - 11,3	-
PMMA					
conv.	2,77	0,70	6,5; 7,2	8,7	7,5
	2,7	0,64	(syndiot.)		
atakt.	3,0	0,71	6,9	5,25- 6,65	8,1
PVC	2,4	0,58	-	6,7 (- Θ)	-
PP	3,3	0,83	5,3 - 7,0	-	5,44
NR	2,92	0,74	-	-	4,7
PC	2,75	0,70	-	-	-

Bei Vergleich der Werte in Tabelle 15 läßt sich mit hinreichender Sicherheit folgender Zusammenhang zwischen ΔH und C_∞ erkennen. Mit abnehmender Stufenhöhe der Polymere in der Reihenfolge PS, PVAC und PMMA nimmt auch die Konstante C_∞ ab. Bei den restlichen Polymeren ist allerdings kein Zusammenhang mehr zwischen ΔH und C_∞ zu erkennen, soweit überhaupt Werte vorliegen. Leider lassen sich damit ohne genauere Kenntnis von C_∞ keine

weiteren Aussagen treffen. Dennoch können vielleicht zukünftige eigene Messungen von C_{∞} an PMMA, PVC und Polycarbonat einen weitergehenden Zusammenhang zwischen den charakteristischen Werten des Glas-Kautschuk Übergangs und der Morphologie amorpher Polymere liefern.

9. Danksagung

Auf dieser Seite möchte sich der Verfasser bedanken:

Obwohl es nach vielen Seiten nur noch eine Seite ist, schreibe ich diese Zeilen besonders gerne und möchte mich bei den nachfolgenden Personen für ihre Hilfe und Unterstützung herzlich bedanken.

Beginnen möchte ich mit meinem Dank an meine Eltern und meine Frau Anne, die mich bei dieser Arbeit, wenn nötig im privaten Bereich stets entlastet und unterstützt haben.

Bedanken möchte ich mich bei allen Institutsangehörigen, besonders aber bei den Herren Frey, Gill und Dr. Brather.

Ich bedanke mich bei den Diplomanden, die ich bei den Experimenten an der magnetischen Torsionskriechapparatur betreuen durfte. Dafür stehen die Namen Kraft, Eckart, Frank und Kaschta.

Mein größter Dank gilt am Schluß dem Mann, der mir erst die Möglichkeit gegeben hat, die Promotionsschrift abzufassen, Herrn Prof. Dr. F. R. Schwarzl. Sein wirklich sehr großes Interesse am Fortgang der Experimente, verbunden mit vielfältigen Ratschlägen hat sicherlich ebenso zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, wie der finanzielle als auch zeitliche wissenschaftliche Spielraum, den er mir auf meine Bitten hin zur Verfügung gestellt hat.

Ich hoffe und glaube am Schluß meinem Doktorvater kein größeres persönliches Kompliment machen zu können, als wenn ich sage:

"Es war mir fast immer ein Vergnügen."

10. Literaturverzeichnis

- /1/ Morrison, T.E., Zapas, T.W., de Witt, Rev. Sci. Instr. 26, 357, (1955)
- /2/ Den Otter, J. L., Doctoral Thesis, Leiden (1967)
- /3/ Janeschitz-Kriegl, H., Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence,
Springer Verlag, Berlin 1983
- /4/ Weissenberg, K., Nature 159, 310, (1947)
- /5/ Meissner, J., J. Appl. Polym. Sci. 16, 2877, (1972)
- /6/ Meissner, J., Rheol. Acta 8, 78, (1969);
Rheol. Acta 10, 230, (1971)
- /7/ Cogswell, F.N., Plastics & Polymers 36, 109, (1968);
Trans. Soc. Rheol. 16, 383, (1972)
- /9/ Plazek, D.J., J. Polym. Sci., A-2, 6, 621, (1968)
- /8/ Münstedt, H., Rheol. Acta 14, 1077, (1975)
- /10/ Schwarzl, F.R., Greiner, R., Link G., Zahradnik, F., in: Mena B.,
Garcia-Rejon A., Rangel-Nafaile C., (eds), Advances in Rheology,
Vol. 1, 211, Uni. Nacional Autonoma de Mexico 1984
- /11/ Pfandl, W., Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, (1984)
- /12/ Pfandl, W., Link G., Schwarzl, F. R., Rheol. Acta 23, 277, 1984
- /13/ Geary, P. J., British Scientific Instrument Research Association,
Taylor & Francis LTD, London, (1964)
- /14/ Wagner, F. E., Mirahmadi, A., Thyssen, Edelst. Ber. 1, 33, (1980)
- /15/ Kraft, H. G., Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1982)
- /16/ Wolfrum R., Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1982)
- /17/ Greiner, R., Schwarzl, F.R., Rheol. Acta 23, 378, (1984)
- /18/ Hoffmann, M., Krämer, H., Kuhn, R., Polymeranalytik I, Georg Thieme
Verlag, Stuttgart 1977
- /19/ Piejko, K.E., Dissertation, Bayreuth, (1982)
- /20/ Gabler, J., Studienarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1984)
- /21/ Jolk, B., Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1984)
- /22/ Fendt, J.R., Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1984)
- /23/ Zahradnik F., Private Mitteilung
- /24/ Firmenschrift Höchst AG
- /25/ Firmenschrift Bayer AG
- /26/ Plazek, D. J., Tan, V., O'Rourke, V.M., Rheol. Acta 13, 367, (1974)
- /27/ Boyer, R.F., Rubber Chem. Technol. 36, 1303, (1961)
- /28/ Chen, J., Kow, C., Fetters, L. J., Plazek, D. J., J. Polym. Sci.
Phys. Ed. 20, 1565, (1982);

- /29/ Plazek, D. J., J. Polym. Sci. Phys. Ed. 20, 1533, (1982);
- /30/ Plazek, D. J., Gu-Guo-Fang, J. Polym. Sci. Phys. Ed. 20, 1551, (1982)
- /31/ Orbon S. J., Plazek, D. J., J. Polym. Sci. Phys. Ed. 20, 1575, (1982)
- /32/ Plazek, D. J., Trans. Soc. Rheol. 9, 119, (1965)
- /33/ Riande, E., Markovitz, H., Plazek, D. J., Raghupathi, N., J. Polym. Sci., Polym. Symp. 50, 405, (1975)
- /34/ Leaderman, H., Smith, R. G., J. Polym. Sci. 14, 47, (1954)
Jones, R. W.,
- /35/ Leaderman, H., in: Eirich, Rheology, Vol. 2, Acad. Press,
New York, (1958)
- /36/ Hartwig, G., Private Mitteilung
- /37/ Zahradnik, F., Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg
- /38/ Koppelman, J., Leader, H., Royer, F., Coll. & Polymer Sci., 257,
673, (1979)
- /39/ McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G., Anelastic and Dielectric
Effects in Polymeric Solids, John Wiley & Sons, London 1967
- /40/ Andrade, C., Proc. Royal Soc. London, A 84, 1, (1911)
- /41/ Plazek, D. J., Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. 35,
389, (1975)
- /42/ Scharzl, F., Staverman, A. J., J. Appl. Phys. 23, 838, (1952)
- /43/ Ferry, J. D., JACS. 72, 3746, (1950)
- /44/ Ferry, J. D., Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley & Sons,
New York 1970
- /45/ Rouse, P. E., J. Chem. Phys. 21, 1272, (1953)
- /46/ Plazek, J. D., Chelko A. J., Polymer 18, 15, (1977)
- /47/ Raghupathi, N., Thesis University of Pittsburgh, (1975)
- /48/ Plazek, D. J., Riande, E., Markowitz, H., Raghupathi, N., J. Polym.
Sci. Polym. Phys. Ed. 17, 2189, (1979)
- /49/ Ferry, D. J., Grandine, L. D., J. appl. phys. 24, 911, (1953)
Fitzgerald, E.,
- /50/ Plazek, D. J., in: Methods of Experimental Physics, Polymers, Part C,
Vol. 1, Academic Press, New York 1980
- /51/ Pfandl, W., Schwarzl, F. R., Coll. & Polymer Sci., in press
- /52/ Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J. D., J. Amer. Chem. Soc. 77,
3701, (1955)
- /53/ Vogel, H., Phys. Z., 22, 645, (1921)
- /54/ Fulcher, G. S., J. Am. Chem. Soc., 8, 339, 789, (1925)
- /55/ Tammann, G., Hesse, W., Z. Anorg. Chem., 156, 245, (1926)

- /56/ Doolittle, A. K., J. Appl. Phys., 22, 1471, (1951);
23, (1952);
- /57/ Kaschta, J., Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1985)
- /58/ Glasstone, S., Laidler, J., Eyring, H., The Theory of Rate Processes, Mc-Graw-Hill Book Comp., New York 1941
- /59/ Brinkman, H. C., Schwarzl, F., Far. Soc. Disc., 23, 11, (1957)
- /60/ Plazek, D. L., Plazek, D. J., Macromolecules 16, 1469, (1983)
- /61/ Münstedt, H., Kunststoffe 68, 92, (1978)
- /62/ Beck, W., Diplomarbeit, Erlangen-Nürnberg, (1983)
- /63/ Davies, G. T., Eby, R. K., J. Appl. Phys. 44, 4274, (1973)
- /64/ Boyer, R. F., Macromolecules 6, 288, (1973)
- /65/ Gietl, J., Private Mitteilung
- /66/ Plazek, D. J., O'Rourke, V. M., J. Polym. Sci. A2, 9, 209, (1971)
- /67/ Plazek, D. J., Raghupathi, N., J. appl. Polymer. Sci. 24, 1305, (1979)
- /68/ Plazek, D. J., J. Coll. Sci. 15, 50, (1960)
- /69/ Plazek, D. J., Agarwal, P. K., Proceedings of the VII. Intern. Congr. on Rheology, 488, (1976)
- /70/ Franck, A., Dissertation, Tech. Hochschule Zürich, (1982)
- /71/ Orbon, S. J., Thesis, University of Pittsburgh, (1978)
- /72/ Agarwal, P. K., Macromolecules 2, 342, (1979)
- /73/ Munstedt, H., Praktische Rheologie der Kunststoffe, VDI Verlag, Düsseldorf 1978
- /75/ Orbon, S. J., Plazek, D. J., J. Polym. Sci., Phys. Ed. 17, 1871, (1979)
- /76/ Plazek, D. J., Argawal, P. K., J. Appl. Polym. Sci., 22, 2177, (1978)
- /77/ Fetters, L. J., J. Appl. Polym. Sci. 20, 3437, (1976)
- /78/ Stratton, R., Macromolecules 5, 304, (1972)
- /79/ Bueche, F., J. Chem. Phys. 20, 1959, (1952)
- /80/ Graessley, W. W., Adv. Polym. Sci. 16, 1, (1974)
- /81/ Greiner, R., Private Mitteilung
- /82/ Lang, G., Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1983)
- /83/ Fichte, V., Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1984)
- /84/ Plazek, D. J., J. Phys. Chem., 69, 3480, (1965)
- /85/ Franze, H., Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1982)
- /86/ Frank, P., Private Mitteilung
- /87/ Schwarzl, F., Staverman, A. J., Physica 18, 791, (1952)
- /88/ Schwarzl, F., Staverman, A. J., Appl. Sci. Research A4, 127, (1953)
- /89/ Brüller, O. S., in: Mena B., Garcia-Rejon A., Rangel-Nafaile C., (eds), Advances in Rheology, Vol. 3, 119, Universidad Nacional Autonoma de

Mexico 1984

- /90/ Lenoe, E.M., Martin, C. J., Proc. of the Fifth U.S. Nat. Congr. Appl. Mech. A. S. M. E., 493, (1966)
- /91/ Schwarzl, F. R., Pure a. appl. chem. 23, 219, (1970)
- /92/ Schwarzl, F. R., Rheol. Acta 8, 6, (1969)
- /93/ Blauburger, P., Private Mitteilung
- /94/ Edelberg, R., Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1984)
- /95/ Plazek, D. J., Polymer J. 12, 43, (1980)
- /96/ Schwarzl, F. R., Private Mitteilung
- /97/ Flory, P. J., Statistical Mechanics of Chain Molecules, Intern. Publ., New York 1969
- /98/ Brandrup, J., Immergut, E. H., Polymer Handbook, John Wiley & Son, New York 1975
- /99/ Cowie J. M. G., Chemie und Physik der Polymeren, Chemie Weinheim Verlag, 1976
- /100/ Graessley, W. W., J. Polym. Sci., Phys. Ed. 18, 27, (1980)
- /101/ Lorenz, E., Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1983)
- /102/ Osaki, Einage, Kurata, Tamura, Macromolecules 4, 82, (1971)
- /103/ Link, G., Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg, (1978)
- /104/ Brather, A., Link, G., Luchscheider, R., Coll. & Polym. Sci. 258, 85, (1980)

11. Anhang

A. Torsionskriechapparatur 1

Der Aufbau der Torsionskriechapparatur ist schematisch in Abb. A1 dargestellt.

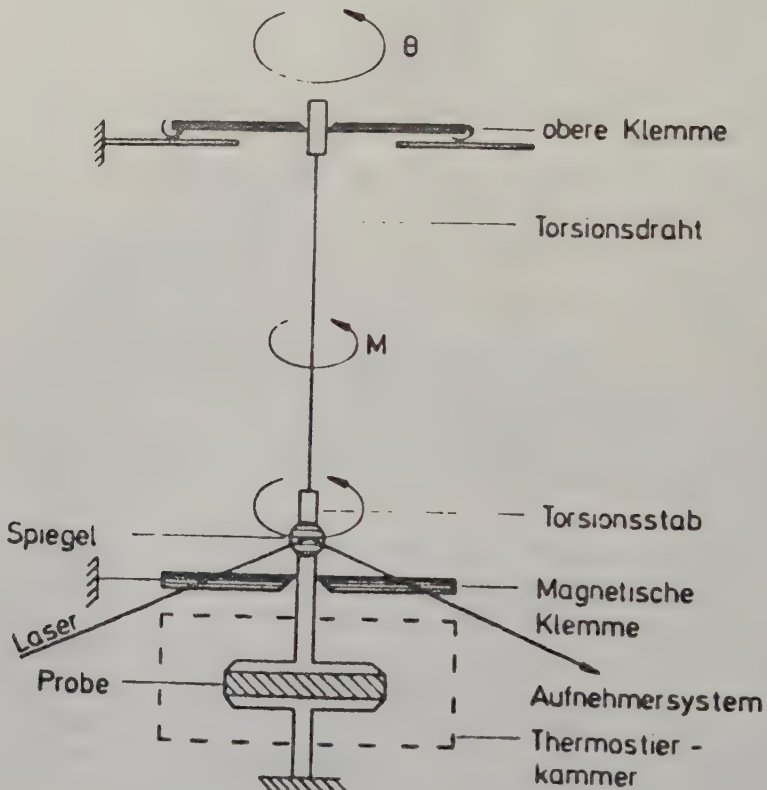


Abb. A1: Prinzip der Messung am TKA 1

In dieser Anordnung wird die Probe ebenfalls durch Adhäsionskräfte zwischen den Torsionsplatten gehalten. Dabei ist die untere Torsionsplatte wiederum in der Höhe verstellbar und gegen Verdrehen gesichert. Die obere Torsionsplatte ist an einem langen Klaviersaitendraht aufgehängt und mit einer magnetischen Klemme arretierbar. Diese magnetische Klemme mußte

eigens entwickelt werden, um den Anforderungen einer momentfreien Arretierung sowie einer störungsfreien und schlagartigen Öffnung bei Beginn des Kriechexperiments zu erfüllen /101/. Der Klaviersaitendraht ist über einen weiteren Torsionsstab mit einer oberen Klemme verbunden, die sowohl frei drehbar als auch arretierbar ist. Durch Verdrehen der oberen Klemme wird der Torsionsdraht verdreht und erzeugt dadurch ein Moment auf die obere Torsionsplatte. Dieses Prinzip der Momentaufbringung wird auch bei der Torsionskriechapparatur bzw. des Torsionspendels von Osaki /102/ und Plazek /32/ verwendet. Sowohl der Einsatz von Klaviersaitendrähten als auch unterschiedlicher Verdrehungswinkel des Drahtes läßt sich das Moment variieren. Allerdings muß bei hohen Temperaturen durch die erforderlichen kleinen Momente und damit kleinen Verdrehungswinkeln des Drahtes, bei langen Zeiten die Abnahme des Momentes, bedingt durch den relativ großen Scherwinkel der Probe, korrigiert werden, was nur im Fließgebiet möglich ist.

Der resultierende Scherwinkel der Probe nach Öffnen der magnetischen Klemme wurde ebenfalls mit dem zuvor beschriebenen elektrooptischen Aufnehmersystem aufgezeichnet.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied liegt in der Thermostierung der Probe. Bei dieser Apparatur wird die Probe mit Stickstoffgas mit Hilfe eines Rundlaufthermostaten thermostiert, der erstmals in der Diplomarbeit des Verfassers konzipiert wurde /103/. Dabei wird der Stickstoff als Thermostiermedium mit Hilfe eines Gebläses in einem geschlossenen System aus Thermostierkammer, Heizelement und Stickstoffbehälter umgewälzt, so daß man im Gegensatz zu den bisher üblich eingesetzten einfachen Verdampfersystemen oberhalb der Raumtemperatur mit weit weniger Mengen von flüssigen Stickstoff auskommt. Eine ausführliche Darstellung ist in /104/ zu finden. Durch die relativ hohe Umwälzgeschwindigkeit des Thermostiergases wird trotz dessen schlechter Wärmeübertragereigenschaften eine befriedigende Thermostierung erreicht. Allerdings muß beim Ein- und Auslaß des Gases in die eigentliche Thermostierkammer, in der sich die Probe befindet, durch technisch aufwendige Maßnahmen dafür gesorgt werden, daß durch das strömende Gas keine Störmomente auf die Probe übertragen werden.

B. Berechnung der Konstanten der VFTH-Gleichung

Da in dieser Arbeit die Temperaturabhängigkeit der Viskosität sowie der charakteristischen Zeitlage des Glas-Kautschuk Übergangs mit Hilfe der VFTH-Gleichung bestimmt wurde, schreiben wir die VFTH-Gleichung zunächst in allgemeiner Form auf. Die logarithmische Form der VFTH-Gleichung lautet allgemein:

$$\ln y = \ln y^{\diamond} + \frac{C}{T - T_{\infty}} \quad (B.1)$$

Dabei ist die Konstante $C > 0$, wenn die allgemeine Funktion y die Viskosität η_0 , eine beliebige charakteristische Zeit t oder den Verschiebungsfaktor a darstellt. Verwendet man die Maximumfrequenz $\nu_{\max}$ von $\tan \delta$ oder G'' oder J'' , ist die Konstante $C < 0$.

Die Konstanten $\ln y^{\diamond}$, C und T_{∞} werden so bestimmt, daß die Summe der Abweichungsquadrate F

$$F = \sum_{i=1}^N (\ln \bar{y}_i - \ln y_i)^2 \quad (B.2)$$

minimal wird. Dabei wird $\ln \bar{y}_i$ nach Gleichung (B.1) berechnet, wobei T durch den Temperaturwert T_i an der Stützstelle i ersetzt wird, $\ln y_i$ kennzeichnet den Wert der Funktion an der Stützstelle i , N ist die Anzahl der Stützstellen.

Um F in Gl. (B.2) zu minimalisieren, müssen folgende Gleichungen erfüllt sein:

$$\frac{\partial F}{\partial \ln y^{\diamond}} = \frac{\partial F}{\partial C} = \frac{\partial F}{\partial T_{\infty}} = 0 \quad (B.3)$$

Diese Bedingungen führen auf ein lineares Gleichungssystem der Form

$$\frac{\partial F}{\partial \ln y^{\diamond}} = \ln y^{\diamond} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{T_i - T_{\infty}} \right)^0 + C \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{T_i - T_{\infty}} \right)^1 - \sum_{i=1}^N \ln y_i \left(\frac{1}{T_i - T_{\infty}} \right)^0$$

$$\frac{F}{C} = \ln y^{\diamond} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{T_i - T_{\infty}} \right)^1 + C \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{T_i - T_{\infty}} \right)^2 - \ln y_i \left(\frac{1}{T_i - T_{\infty}} \right)^1 = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial T_{\infty}} = 2 C \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{T_i - T_{\infty}} \right)^2 (\ln y^{\diamond} - \ln y_i + \frac{C}{T_i - T_{\infty}}) = 0$$

Dieses Gleichungssystem ist geschlossen nicht lösbar, da die Gleichungen (B.3a-c) keine Auflösung nach T_{∞} ermöglichen.

Daher werden zunächst die Gleichungen (B.3a) und (B.3b) für ein konstantes T_{∞} gelöst, das zunächst willkürlich 25 K kleiner als die Glastemperatur gewählt wird. Somit ergeben sich mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} S_0 &= \sum \ln y_i & S_2 &= \sum \frac{1}{(T_i - T_{\infty})^2} \\ S_1 &= \sum \frac{1}{T_i - T_{\infty}} & S_3 &= \sum \ln y_i \cdot \left(\frac{1}{T_i - T_{\infty}} \right) \end{aligned}$$

folgende Gleichungen für die Konstanten C und $\ln y^{\diamond}$:

$$C = \frac{S_0 \cdot S_1 - S_3 \cdot N}{S_1^2 - S_2 \cdot N} \quad (B.5)$$

$$\ln y^{\diamond} = \frac{1}{N} \cdot (S_0 - S_1 \cdot C)$$

Die Lösung der Gleichung (B.3c) erfolgt iterativ mit Hilfe der regula falsi, die auf diesen Fall angewandt lautet:

$$T_{\infty}^{(m+1)} = T_{\infty}^{(m)} - F'(T_{\infty}^{(m)}) / S \quad (B.7)$$

Dabei steht S als Abkürzung für Gleichung (B.8)

$$S = \frac{F'(T_{\infty}^{(m)}) - F'(T_{\infty}^{(m-1)})}{T_{\infty}^{(m)} - T_{\infty}^{(m-1)}} \quad (\text{B.8})$$

und $F'(T_{\infty}^{(m)})$ ist die partielle Ableitung des quadratischen Fehlers nach Gauß nach T_{∞} für den m-ten Iterationsschritt:

$$F'(T_{\infty}^{(m)}) = \left. \frac{\partial F}{\partial T_{\infty}} \right|_{T_{\infty}^{(m)}} \quad (\text{B.9})$$

C. Werte der Masterkurven der Kriechnachgiebigkeit $J(t)$ und der Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$

$t/a, s$	$J(t/a), Pa^{-1}$	$J_R(t/a), Pa^{-1}$
9.77 e- 4	2.05 e- 8	2.05 e- 8
1.95 e- 3	3.68 e- 8	3.68 e- 8
3.91 e- 3	6.60 e- 8	6.60 e- 8
7.81 e- 3	1.19 e- 7	1.19 e- 7
1.56 e- 2	2.15 e- 7	2.15 e- 7
3.13 e- 2	3.85 e- 7	3.85 e- 7
6.25 e- 2	6.40 e- 7	6.40 e- 7
1.25 e- 1	1.03 e- 6	1.03 e- 6
2.50 e- 1	1.56 e- 6	1.56 e- 6
5.00 e- 1	2.30 e- 6	2.30 e- 6
1.00 e+ 0	3.05 e- 6	3.05 e- 6
2.00 e+ 0	3.80 e- 6	3.80 e- 6
4.00 e+ 0	4.62 e- 6	4.62 e- 6
8.00 e+ 0	5.51 e- 6	5.51 e- 6
1.60 e+ 1	6.48 e- 6	6.48 e- 6
3.20 e+ 1	7.50 e- 6	7.50 e- 6
6.40 e+ 1	8.80 e- 6	8.80 e- 6
1.28 e+ 2	1.06 e- 5	1.06 e- 5
2.56 e+ 2	1.28 e- 5	1.28 e- 5
5.12 e+ 2	1.60 e- 5	1.60 e- 5
1.02 e+ 3	2.11 e- 5	2.10 e- 5
2.05 e+ 3	2.85 e- 5	2.80 e- 5
4.10 e+ 3	3.90 e- 5	3.72 e- 5
8.19 e+ 3	5.54 e- 5	5.10 e- 5
1.64 e+ 4	8.15 e- 5	6.90 e- 5
3.28 e+ 4	1.25 e- 4	9.50 e- 5
6.55 e+ 4	1.98 e- 4	1.28 e- 4
1.31 e+ 5	3.36 e- 4	1.70 e- 4
2.62 e+ 5	5.75 e- 4	2.23 e- 4
5.24 e+ 5	1.05 e- 3	2.83 e- 4
1.05 e+ 6	2.10 e- 3	3.43 e- 4
2.10 e+ 6	4.20 e- 3	4.00 e- 4
4.19 e+ 6	8.40 e- 3	4.50 e- 4
8.39 e+ 6	1.68 e- 2	4.74 e- 4
1.68 e+ 7	3.36 e- 2	4.74 e- 4
3.36 e+ 7	6.72 e- 2	4.74 e- 4
6.71 e+ 7	1.34 e- 1	4.74 e- 4
1.34 e+ 8	2.69 e- 1	4.74 e- 4

D. Kriecherholungsnachgiebigkeit $J_R(t)$ und aus dem Retardationsspektrum berechnete Kriecherholungsnachgiebigkeit

N	t/a, s	$J_R(t/a), \text{Pa}^{-1}$	$J_R(t/a), \text{Pa}^{-1}$	relative
		exp.	ber.	Abweichung, %
1	9.77 e- 4	2.05 e- 8	2.01 e- 8	-1.91 e+ 0
2	1.95 e- 3	3.68 e- 8	3.63 e- 8	-1.39 e+ 0
3	3.91 e- 3	6.60 e- 8	6.61 e- 8	1.82 e- 1
4	7.81 e- 3	1.19 e- 7	1.20 e- 7	1.22 e+ 0
5	1.56 e- 2	2.15 e- 7	2.17 e- 7	7.96 e- 1
6	3.13 e- 2	3.85 e- 7	3.81 e- 7	-1.02 e+ 0
7	6.25 e- 2	6.40 e- 7	6.41 e- 7	1.21 e- 1
8	1.25 e- 1	1.03 e- 6	1.02 e- 6	-5.93 e- 1
9	2.50 e- 1	1.56 e- 6	1.56 e- 6	1.64 e- 1
10	5.00 e- 1	2.30 e- 6	2.30 e- 6	-3.58 e- 2
11	1.00 e+ 0	3.05 e- 6	3.09 e- 6	1.29 e+ 0
12	2.00 e+ 0	3.80 e- 6	3.79 e- 6	-2.27 e- 1
13	4.00 e+ 0	4.62 e- 6	4.57 e- 6	-1.07 e+ 0
14	8.00 e+ 0	5.51 e- 6	5.50 e- 6	-1.25 e- 1
15	1.60 e+ 1	6.48 e- 6	6.45 e- 6	-4.89 e- 1
16	3.20 e+ 1	7.50 e- 6	7.53 e- 6	3.65 e- 1
17	6.40 e+ 1	8.80 e- 6	8.95 e- 6	1.68 e+ 0
18	1.28 e+ 2	1.06 e- 5	1.06 e- 5	2.96 e- 1
19	2.56 e+ 2	1.28 e- 5	1.27 e- 5	-7.60 e- 1
20	5.12 e+ 2	1.60 e- 5	1.59 e- 5	-5.89 e- 1
21	1.02 e+ 3	2.10 e- 5	2.07 e- 5	-1.65 e+ 0
22	2.05 e+ 3	2.80 e- 5	2.77 e- 5	-1.25 e+ 0
23	4.10 e+ 3	3.72 e- 5	3.81 e- 5	2.43 e+ 0
24	8.19 e+ 3	5.10 e- 5	5.22 e- 5	2.27 e+ 0
25	1.64 e+ 4	6.90 e- 5	6.94 e- 5	6.42 e- 1
26	3.28 e+ 4	9.50 e- 5	9.31 e- 5	-2.01 e+ 0
27	6.55 e+ 4	1.28 e- 4	1.27 e- 4	-1.48 e+ 0
28	1.31 e+ 5	1.70 e- 4	1.69 e- 4	-9.02 e- 1
29	2.62 e+ 5	2.23 e- 4	2.23 e- 4	-2.37 e- 1
30	5.24 e+ 5	2.83 e- 4	2.91 e- 4	2.62 e+ 0
31	1.05 e+ 6	3.43 e- 4	3.55 e- 4	3.29 e+ 0
32	2.10 e+ 6	4.00 e- 4	3.97 e- 4	-9.67 e- 1
33	4.19 e+ 6	4.50 e- 4	4.30 e- 4	-4.38 e+ 0
34	8.39 e+ 6	4.74 e- 4	4.62 e- 4	-2.66 e+ 0
35	1.68 e+ 7	4.74 e- 4	4.78 e- 4	7.31 e- 1
36	3.36 e+ 7	4.74 e- 4	4.80 e- 4	1.27 e+ 0
37	6.71 e+ 7	4.74 e- 4	4.80 e- 4	1.28 e+ 0
38	1.34 e+ 8	4.74 e- 4	4.80 e- 4	1.28 e+ 0

Lebenslauf

- 24.05.51 Geboren in Fürth/Bay. als Kind der Eheleute Friedrich Link und Frau Hanna, geb. Greiner
- 1957 - 1961 Besuch der Hauptschule in Fürth und Nürnberg
- 1961 - 1971 Besuch des Hans-Sachs Gymnasiums Nürnberg
(Mathematisch-naturwissenschaftliches und Neusprachliches Gymnasium)
- 1971 Reifeprüfung
- 1971 - 1978 Studium an der Universität Erlangen-Nürnberg,
Fachbereich Werkstoffwissenschaften: Schwerpunkt Kunststoffe, Lehrstuhlinhaber: Prof. Dr. F. R. Schwarzl; Nebenfächer Glas und Keramik und technische Mechanik
- 01.04.77 Diplomprüfung
- 01.04.77-01.09.78 Diplomarbeit mit dem Thema "Bau eines gasthermostierten Meßkondensators und Bestimmung der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verhaltens von Kunststoffen"
- 01.09.78 Abschluß des Studiums als Dipl.-Ing.
- 23.05.79 Eheschließung mit Anne, geb. Friedel
- 01.06.79-01.06.85 Akad. Rat a. Z. am Institut für Werkstoffwissenschaften V
- 27.09.82 Geburt des ersten Kindes Alexander
- 04.01.84 Geburt des zweiten Kindes Andrea

